



Atomistique et liaison chimique

Responsable:

Professeur A. EL BOUADILI

Plan du cours

I- Caractéristique de l'atome.

II- Les modèles classique de l'atome.

III- Notion de la mécanique quantique ondulatoire.

IV- La classification périodique des éléments.

V- La liaison chimique.

VI- Les molécules polyatomiques.

I- CARACTÉRISTIQUE DE L'ATOME

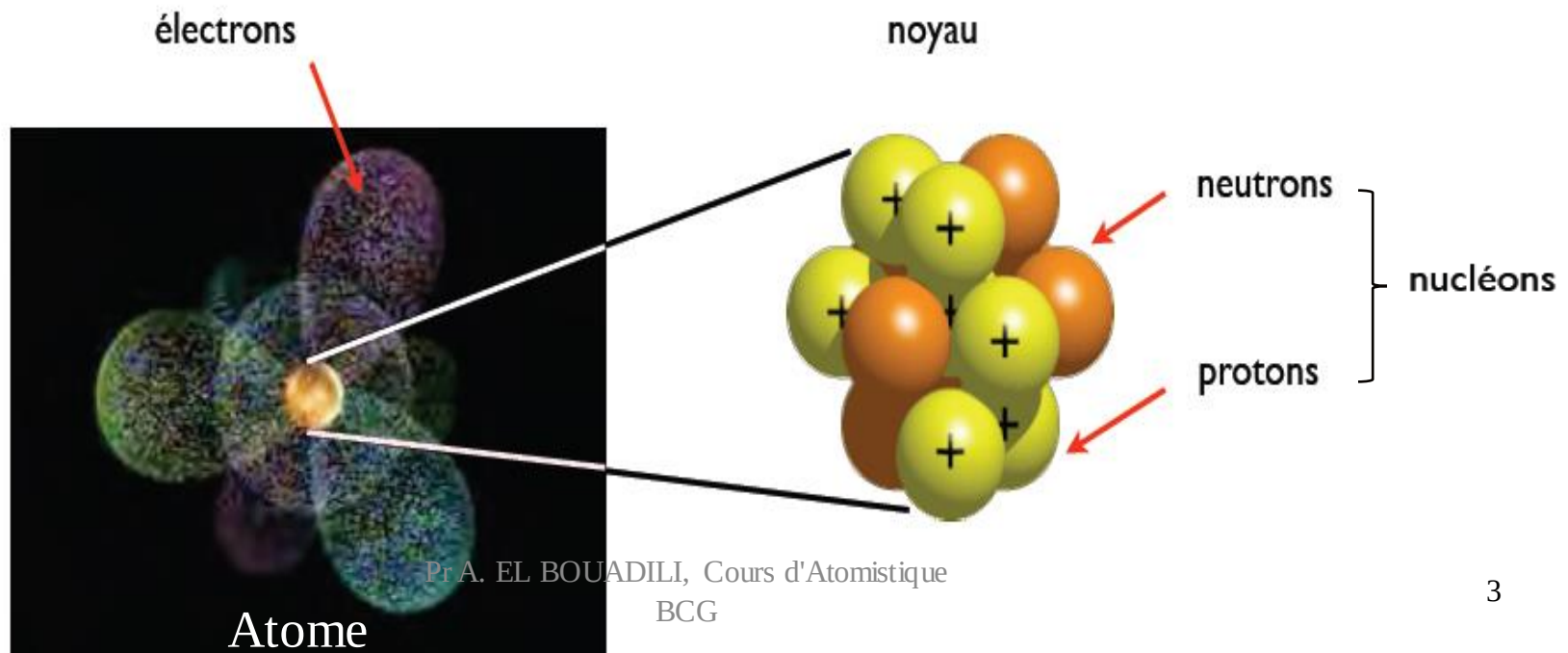
La matière est formée à partir de particules élémentaire : les atomes.

Il y'a 105 espèces d'atomes connues jusqu'ici. Elles diffèrent par leurs structures électroniques et par leurs masses. On dira qu'il y'a 105 éléments.

I-1. Structure de l'atome

L'atome est une entité de matière infiniment petite, il est constitué d'un noyau et d'électrons.

Le noyau où est concentrée la masse de l'atome est constitué de nucléons (protons et neutrons).



I-2. Caractéristique de l'atome, l'électron, proton et neutron

-La masse de l'atome est de: 10^{-26} Kg et son rayon est de l'ordre de 10^{-10} m ($1\text{\AA}$).

-**Les électrons** sont des particules de charge négative ($-e=1,60218.10^{-19}$ C) et de masse de l'ordre $m_e=9,110.10^{-31}$ Kg.

-**Les protons** sont des particules de charge positive ($+e=1,60218.10^{-19}$ C) et de masse $m_p=1,6726.10^{-27}$ Kg.

-**Les neutrons** sont des particules électriquement neutres; leur masse est de l'ordre de $m_n=1,6749.10^{-27}$ Kg.

I-3. Représentation d'un atome

Un atome est représenté de la façon suivante

X est l'élément considéré

Z est le nombre de proton = Numéro atomique

A = Nombre de masse (**Z** + nombre de neutron **N**)

q = nombre de charge



I-4. Notion d'élément

Un élément est caractérisé par son nom **X** et par son numéro atomique.

I-5. Notion d'isotope

Ce sont des atomes de même numéro atomique **Z** et de nombre de masse **A** différent. Un élément peut avoir un ou plusieurs isotopes. Exemple: ^{12}C et ^{14}C .

^{14}C possède donc 2 neutrons de plus que ^{12}C

I-6. La mole et le Nombre d'Avogadro

La mole est la quantité de matière qui contient autant d'atomes qu'il y a dans 12g de carbone 12. Le nombre est appelé *Nombre d'Avogadro* N : $N = 6,0221 \cdot 10^{23}$

Un tel nombre s'appelle donc une mole (N molécules) ou atome –gramme (N atomes).

Par définition :

Une mole d'atomes de carbone 12 pèse 12g. La masse d'un atome vaut 12 u.m.a, donc : $12 \text{ g} = N \cdot 12 \text{ u.m.a}$

ou encore $1 \text{ u.m.a} = 1/N = 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ g} = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$

I-7. Masse molaire

La masse d'une mole d'atomes d'un élément est appelée la masse molaire de l'atome.

I-8. La masse atomique et Unité de masse Atomique (u.m.a)

La masse atomique est égale à la somme des masses des constituants de l'atome: $m_{\text{atome}} = Zm_e + Zm_p + Nm_n$ (en kg).

L'utilisation de cette unité n'est pas commode, des unités chimiques plus faciles à manipuler ont donc été choisies ; le terme de référence étant le carbone 12.

Par définition, l'unité de masse atomique qu'on note u.m.a est le 1/12 de la masse d'un atome de carbone 12 (^{12}C).

$$1 \text{ u.m.a} = \frac{\text{Masse de l'atome de carbone } ^{12}\text{C}}{12}$$

$$1 \text{ u.m.a} = \frac{12,0000}{N} \times \frac{1}{12} = \frac{1}{N} \text{ gramme}$$

II-LES MODÈLE CLASSIQUE DE L'ATOME

II-1. Modèle de Rutherford (Modèle Planétaire)

Ce modèle est basé sur l'existence du noyau dans lequel est pratiquement concentrée toute la masse de l'atome et autour duquel gravitent des électrons.

La stabilité mécanique résulte de la compensation des forces d'attractions $\vec{F}_a$ par les forces centrifuges $\vec{F}_r$ dues à la rotation des électrons autour du noyau.

L'avantage de ce modèle c'est qu'il ne fait appel qu'aux lois de la mécanique classique.

Etudions ce modèle dans le cas de l'atome d'hydrogène ${}^1_1\text{H}$

-l'électron de l'atome d'hydrogène est soumis à:

+ Une force d'attraction coulombienne du noyau: $F_a = (1/4\pi\epsilon_0) e^2 / r^2$ (1)

+ Une force de répulsion (force centrifuge) : $F_r = mv^2 / r$ (2)

Calcul de l'énergie de l'électron

$$\mathbf{E_T = E_C + E_P} \quad \text{avec } E_C: \text{Energie cinétique}$$
$$E_P: \text{Energie potentielle}$$

$$E_C = 1/2 m v^2 \quad \text{et en utilisant les relation (1) et (2) } E_C = (1/8\pi\epsilon_0) e^2/r$$

$$E_P = \int -(1/4\pi\epsilon_0) e^2/r^2 dr = - (1/4\pi\epsilon_0) e^2/r$$

$$\longrightarrow E_T = [(1/8\pi\epsilon_0) e^2/r] - [- (1/4\pi\epsilon_0) e^2/r]$$

$$\mathbf{E_T = - (1/8\pi\epsilon_0) e^2/r}$$

L'énergie de l'électron est donc fonction du rayon de sa trajectoire

Cette trajectoire est circulaire, il y a donc une accélération, Nécessairement (cette accélération est d'ailleurs normale à la trajectoire). Mais, à partir des équations de la physique classique, on montre qu'une particule accélérée *RAYONNE de l'énergie*.

CONCLUSION

l'atome de Rutherford n'est pas viable, puisque l'électron doit rayonner de l'énergie (donc en perdre) durant son mouvement, si bien qu'après un laps de temps suffisamment court, il finirait par s'écraser sur le noyau

II-2. Modèle de Bohr

Bohr a proposé un modèle dans lequel il applique au système (proton, électron) les lois de la mécanique classique et admet que la quantité de mouvement de l'électron ne peut prendre que des valeurs multiples et entières de $h / 2 \pi$.

Postulat de Bohr : $m v r = n (h / 2 \pi)$ avec *h*: la constante de Planck ($h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$)
n: un nombre entier non nul appelé nombre quantique principal

Calcul des rayon des orbitales circulaire et les énergies de l'électron de l'atome d'hydrogène sue ces orbites

$$E_C = 1/2 m v^2 = (1/8 \pi \epsilon_0) e^2 / r$$

$$1/2 m v^2 = (1/4 \pi \epsilon_0) e^2 / r \quad (1)$$

$$m^2 v^2 r^2 = n^2 (h^2 / 2 \pi^2) \quad (2)$$

$$(1)/(2) \longrightarrow m r^2 = n^2 (h^2 \epsilon_0 r / \pi e^2) \quad \text{donc}$$

$$r = n^2 (h^2 \epsilon_0 / \pi m e^2) \quad (3)$$

$E_T = - (1/8\pi\epsilon_0) e^2/r$, en utilisant la relation (3) on a:

$$E_T = - (m e^4/8\epsilon_0^2 h^2) 1/n^2$$

le rayon et **l'énergie** de l'électron dépendent de nombre entier **n**, ils sont donc quantifiés.

- **Pour n=1** (état fondamental : l'électron occupe l'orbite de rayon r_1 et d'énergie E_1)

$$r_1 = 5,29.10^{-11} \text{ m} = 0,529 \text{ Å} (1\text{Å} = 10^{-10} \text{ m})$$

$$E_1 = -21,78.10^{-19} \text{ j} = -13,6 \text{ eV} (1\text{eV} = 1,6.10^{-19} \text{ j})$$

- **Pour n =2** (Premier état excité)

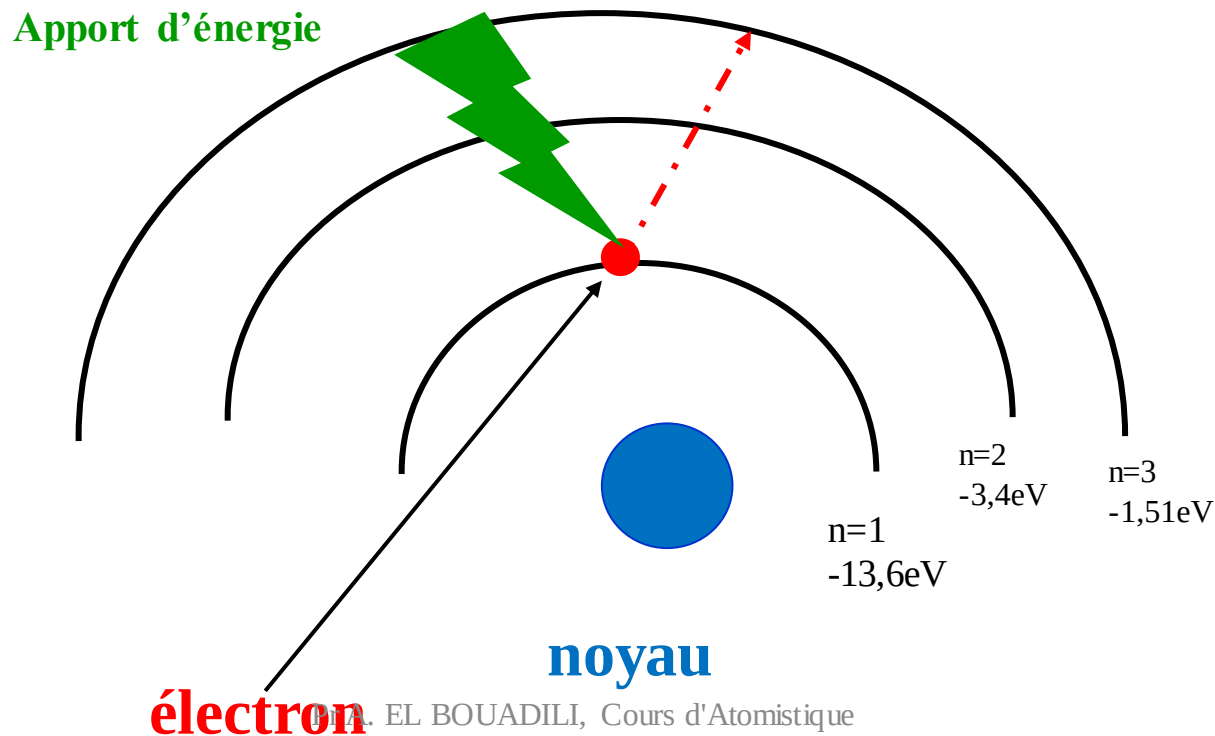
$$r_2 = 4r_1 = 2,116 \text{ Å} \text{ et } E_2 = E_1/4 = -3,4 \text{ eV}$$

- **Pour n = 3** (Deuxième état excité)

$$r_3 = 9r_1 = 4,761 \text{ Å} \text{ et } E_2 = -1,51 \text{ eV}$$

II-3. Spectre d'émission de l'atome l'hydrogène

Imaginons que l'on excite un gaz d'hydrogène par des courants électriques. L'électron gravitant autour du noyau va alors acquérir de l'énergie et va passer sur un niveau **excité** (du niveau $n=1$ (niveau **fondamental**) au niveau $n=3$ par exemple).



Un électron ne peut absorber ou libérer de l'énergie c.à.d rayonner qu'en passant d'un niveau (orbite) à un autre.

La quantité d'énergie absorbée ou émise est égale à la différence d'énergie entre les deux niveaux (relation de Planck) :

$$\Delta E = E_{T(f)} - E_{T(i)} = h\nu$$

En tenant compte de l'expression de E_T , donnée auparavant, on obtient : $\Delta E = E_H (1/n_f^2 - 1/n_i^2)$.

Sachant que $\nu = C/\lambda$ (λ étant la longueur d'onde du rayonnement et C la célérité de la lumière) l'équation précédente donne :

$$1/\lambda = \nu = E_H/hC (1/n_f^2 - 1/n_i^2) = R_H (1/n_f^2 - 1/n_i^2)$$

R_H constante de RYDBERG ($R_H = 10967758 \text{ m}^{-1}$)

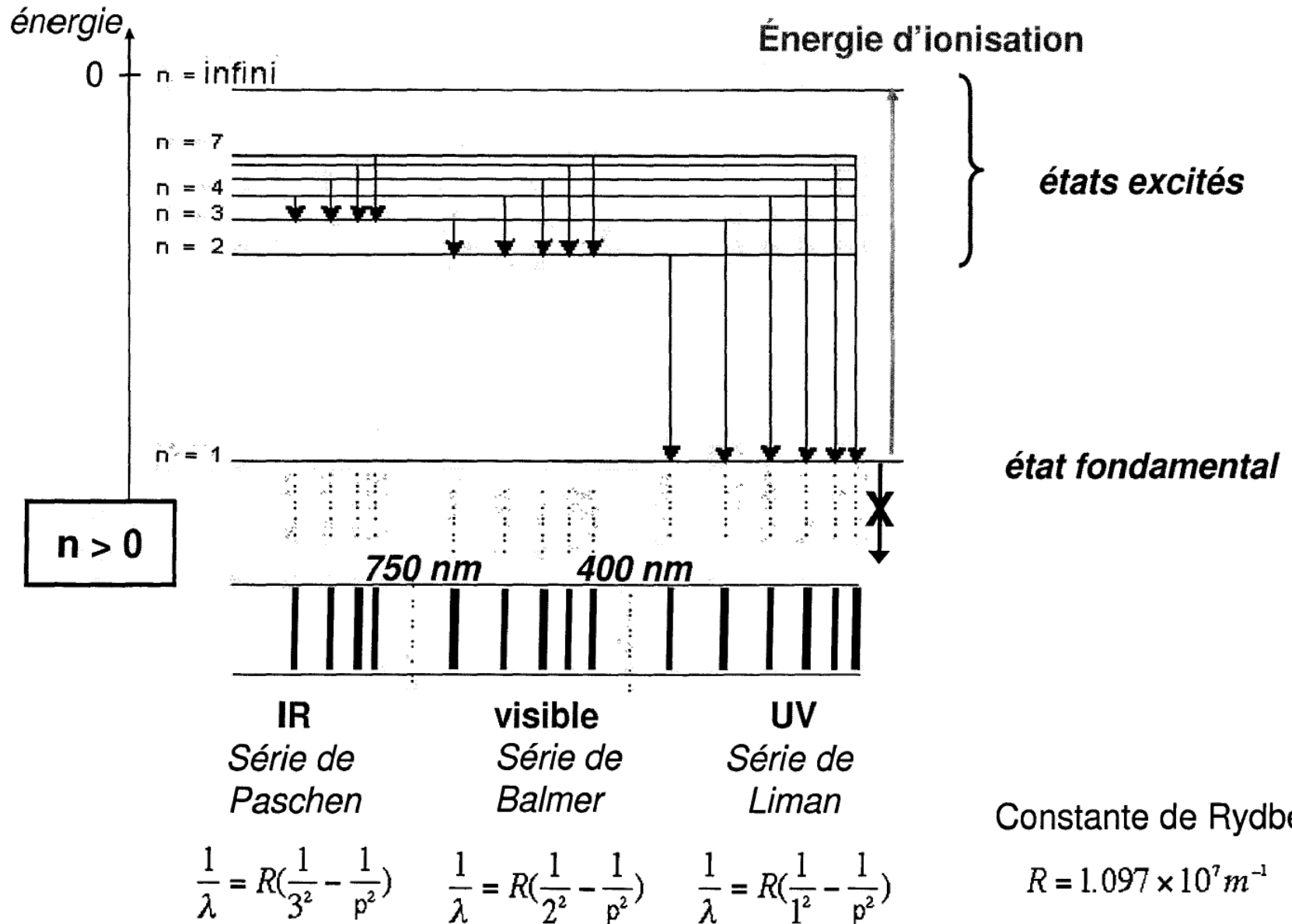
E_H est l'énergie à fournir à l'électron pour l'amener du niveau fondamental au dernier niveau excité qui correspond à une valeur infinie de n . Cette énergie est l'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène, c'est une grandeur accessible expérimentalement dont la valeur est $E_H = -13,6 \text{ eV}$.

Ce modèle a été étendu aux hydrogénoides (ion à 1 électron)

$$E_n = -13.6 Z^2 / n^2.$$

En étudiant plus profondément l'atome et ses électrons on s'est rendu compte que l'organisation n'était pas aussi simple: dans les couches il y aurait des sous-couches, les trajectoires des électrons ne seraient pas si circulaires que ça...Ainsi est né la mécanique quantique.

Cas de l'atome d'hydrogène



III- NOTION DE LA MECANIQUE QUANTIQUE (ONDULATOIRE)

III-1. Dualité onde - corpuscule : Postulat de De Broglie

A toute particule (corpuscule) de masse m et de vitesse v est associée une onde de longueur d'onde λ . On applique ainsi à la matière (exemple : un électron) le caractère combiné *d'onde et de particule*.

La relation de De Broglie s'écrit : $\lambda = h/mv$ avec λ : longueur d'onde
 h : constante de Planck
 mv : quantité de mouvement

III-2. Principe d'incertitude d'Heisenberg

Il est impossible de définir avec précision à la fois la position et la vitesse d'une particule. Cela se traduit par la relation :

$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq h/2\pi$ avec Δx : incertitude sur la position
 $\Delta p_x = m\Delta v$: incertitude sur la quantité de mouvement

III-3. Notion de la probabilité de présence

En mécanique classique (conception de Bohr), l'étude du mouvement d'un électron consiste à rechercher sa trajectoire avec précision, par contre en mécanique quantique on parle de la *probabilité de trouver l'électron en un certain point de l'espace*.

Cette délocalisation dans l'espace est donnée par une fonction des coordonnées de l'électron appelée **fonction d'onde Ψ** .

La probabilité de présence est :

$$dP = [\Psi(x,y,z,t)]^2 dV$$

La fonction d'onde Ψ doit satisfaire une certaine condition de normalisation :

$$P = \int_{\text{espace}} (\Psi)^2 dV = 1$$

On dit que la fonction d'onde est **normée**.

III-4. Equation de SCHRÖDINGER pour l'atome d'hydrogène

On appelle orbitales atomiques, les fonctions d'ondes des électrons atomiques.

En 1926, Schrödinger a montré que la fonction d'onde et l'énergie E sont solution d'une équation aux dérivées partielles du second ordre.

L'équation de Schrödinger s'écrit :

$$[(-\hbar^2/8\pi^2m).\Delta + V] \Psi = E\Psi \quad \text{avec}$$

m : masse de l'e-

V : Opérateur énergie potentiel

E : énergie totale de l'électron, appelée valeur propre

Ψ : fonction d'onde appelée fonction propre

Cette équation peut se mettre sous la forme : $\mathbf{H\Psi = E\Psi}$

C'est le principe fondamental de la mécanique quantique.

$\mathbf{H} = (-\hbar^2/8\pi^2m).\Delta + V$; est appelé opérateur Hamiltonien d'hydrogène.

$\Delta = \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2$; est le Laplacien.

La résolution de cette équation conduit aux différentes valeurs de E et Ψ :

$\mathbf{E_n = -me^4 / 8\epsilon_0^2 h^2 n^2}$ C'est la même expression que celle trouvée par Bohr.

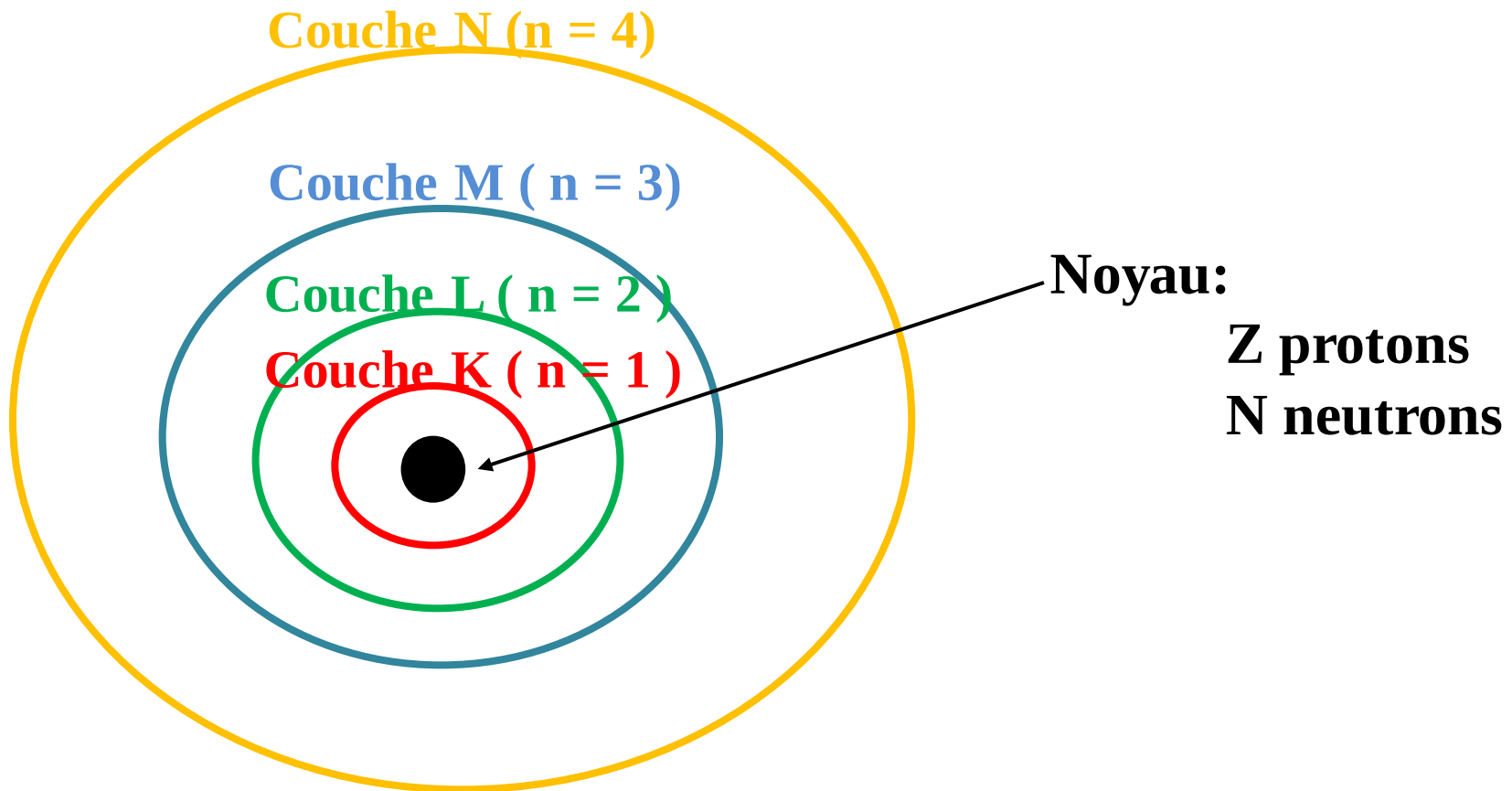
Avec la mécanique quantique on peut aussi expliquer la quantification de l'énergie.

Pour la fonction d'onde Ψ (orbitale atomique), elle fait intervenir quatre nombres appelés "**nombre quantiques**" qui caractérisent l'état d'un électron. Ces quatre nombres sont : **n , l , m_l et m_s** .

III-5. Les nombres quantiques

a) Nombre quantique principale n

Ce nombre (**$n = 1, 2, 3, \dots, \infty$**) définit la couche quantique (énergie de l'électron). On appelle couche l'ensemble des orbitales qui possèdent la même valeur de n .



La couche **K (n=1)** peut contenir 2 électrons.

La couche **L (n=2)** peut contenir 8 électrons.

La couche **M (n=3)** peut contenir 18 électrons.

...

Chaque électron se situant sur chaque couche a une énergie bien spécifique.

Tableau périodique: notion de couche

The diagram shows a simplified periodic table with 16 columns and 7 rows. The columns are labeled K, L, M, N, O, P, Q on the left. The rows are labeled K, L, M, N, O, P, Q on the left. The table is color-coded: K and L are green; L and M are pink; M and N are blue; N and O are red; O and P are light green; P and Q are yellow; Q and R are black. The element 'Ge' is labeled in the N row, 14th column. The element 'Ar' is labeled in the M row, 16th column. Below the main table, there are two additional rows of 14 yellow and 14 black cells.

b) Nombre quantique secondaire (ou azimutal) : l

Ce deuxième nombre quantique caractérise la sous-couche occupée par l'électron.

Il s'agit d'un nombre entier qui peut être nul.

Sa valeur est fonction de celle du nombre quantique principal n :

$$0 \leq l \leq n - 1 \quad (\text{soit } n \text{ valeurs différentes})$$

La sous-couche électronique est généralement désignée par une lettre minuscule au lieu de la valeur numérique de l.

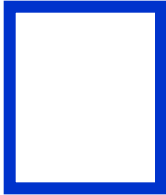
Valeur de l	0	1	2	3	4	5
Symbole de la sous – couche	s	p	d	f	g	h

c) Nombre quantique magnétique : m_l ou m

Ce troisième nombre quantique, définit le nombre d'orientation prises par le moment cinétique de l'électron en présence d'un champ magnétique extérieur. Il s'agit d'un nombre entier qui peut être nul.

Sa valeur est fonction de celle du nombre quantique secondaire l

$$-l \leq m \leq +l \quad (\text{soit } 2l + 1 \text{ valeurs différentes})$$

Pour symboliser graphiquement ce nombre quantique, on utilise un rectangle  qui peut être associée à 0, 1 ou 2 électrons.

On représentera autant de rectangles qu'il y a de valeurs possibles de m .

d) Nombre quantique de spin : m_s ou s

Ce quatrième nombre quantique caractérise le mouvement de l'électron sur lui même et peut prendre seulement deux valeurs différentes.

$$s = \pm 1/2$$

Pour symboliser graphiquement ce nombre quantique de spin, on utilise :

- une flèche vers le haut ($\uparrow$) pour $s = +1/2$
- ou vers le bas ($\downarrow$) pour $s = -1/2$.

L'habitude veut que l'électron de spin $+1/2$ ($\uparrow$) soit placé à **gauche** et l'électron de spin $-1/2$ ($\downarrow$) à **droite**.

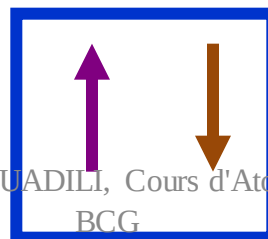


Diagramme énergétique des Orbitales Atomiques (O.A)

Rappel

- Les nombres quantiques qui caractérisent l'état d'un électron

$$\left\{ \begin{array}{l} n=1,2,3\dots \\ l=0,\dots,n-1 \\ m = -l,\dots,-1,0,1,\dots,l \end{array} \right.$$
- L'énergie à fournir à l'électron pour l'amener du niveau fondamental au dernier niveau excité : $E_n = -13.6 Z^2 / n^2$

n	l	m	Notation des O.A	énergie
1	0	0	1s	-13,6 Z ²
2 4 OA de même énergie (4 OA dégénérées)	0	0	2s	-13,6 Z ² /4
	1	-1	2p _x	
		0	2p _z	
		1	2p _y	
3 9 OA de même énergie (9 OA dégénérées)	0	0	3s	-13,6 Z ² /9
	1	-1	3p _x	
		0	3p _z	
		1	3p _y	
	2	-2	3d _{xy}	
		-1	3d _{yz}	
		0	3d _{z2}	
		1	3d _{xz}	
		2	3d _{x2-y2}	

Diagramme énergétique des O.A. de l'atome monoélectronique (hydrogène et hydrogénoïde)

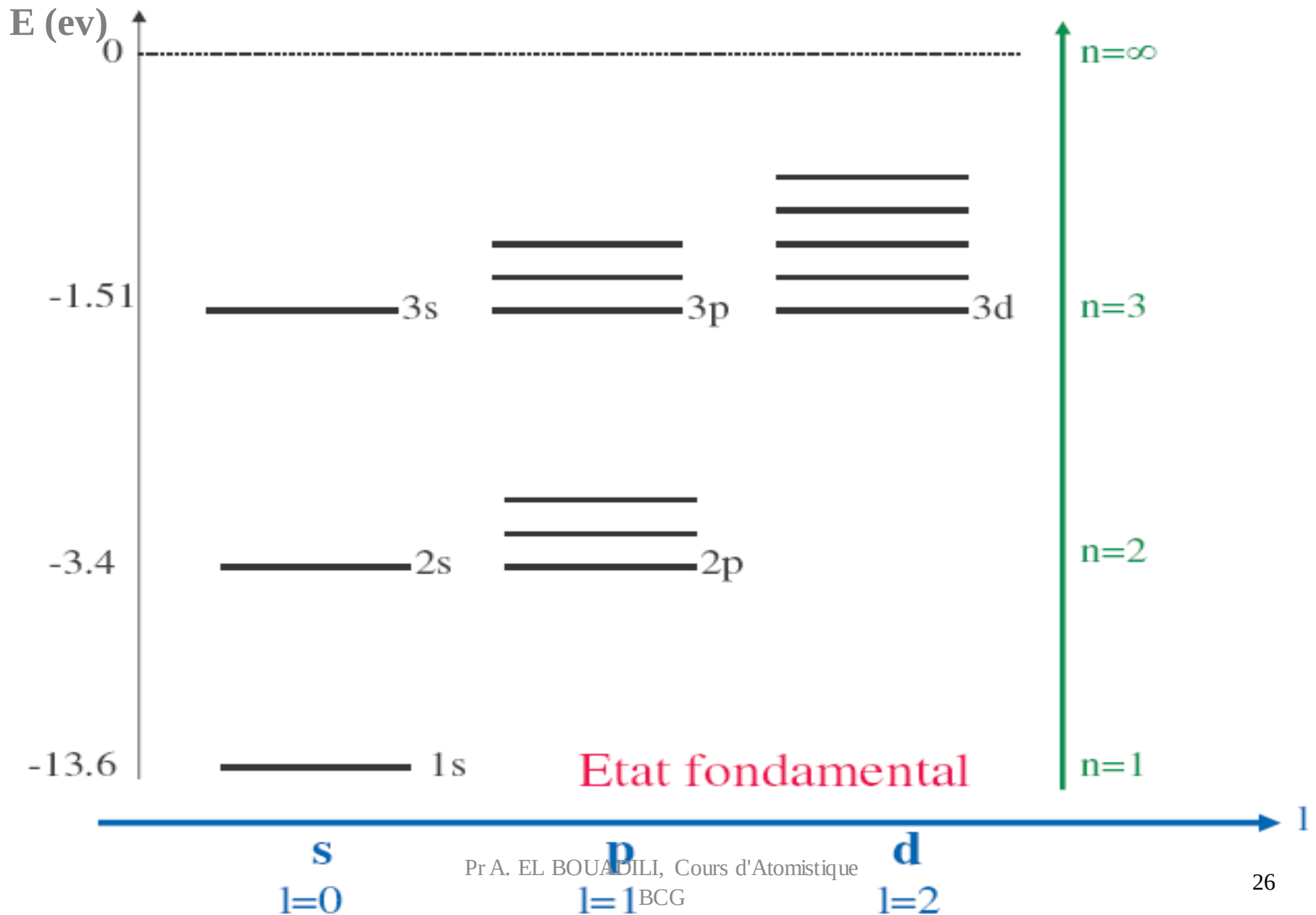
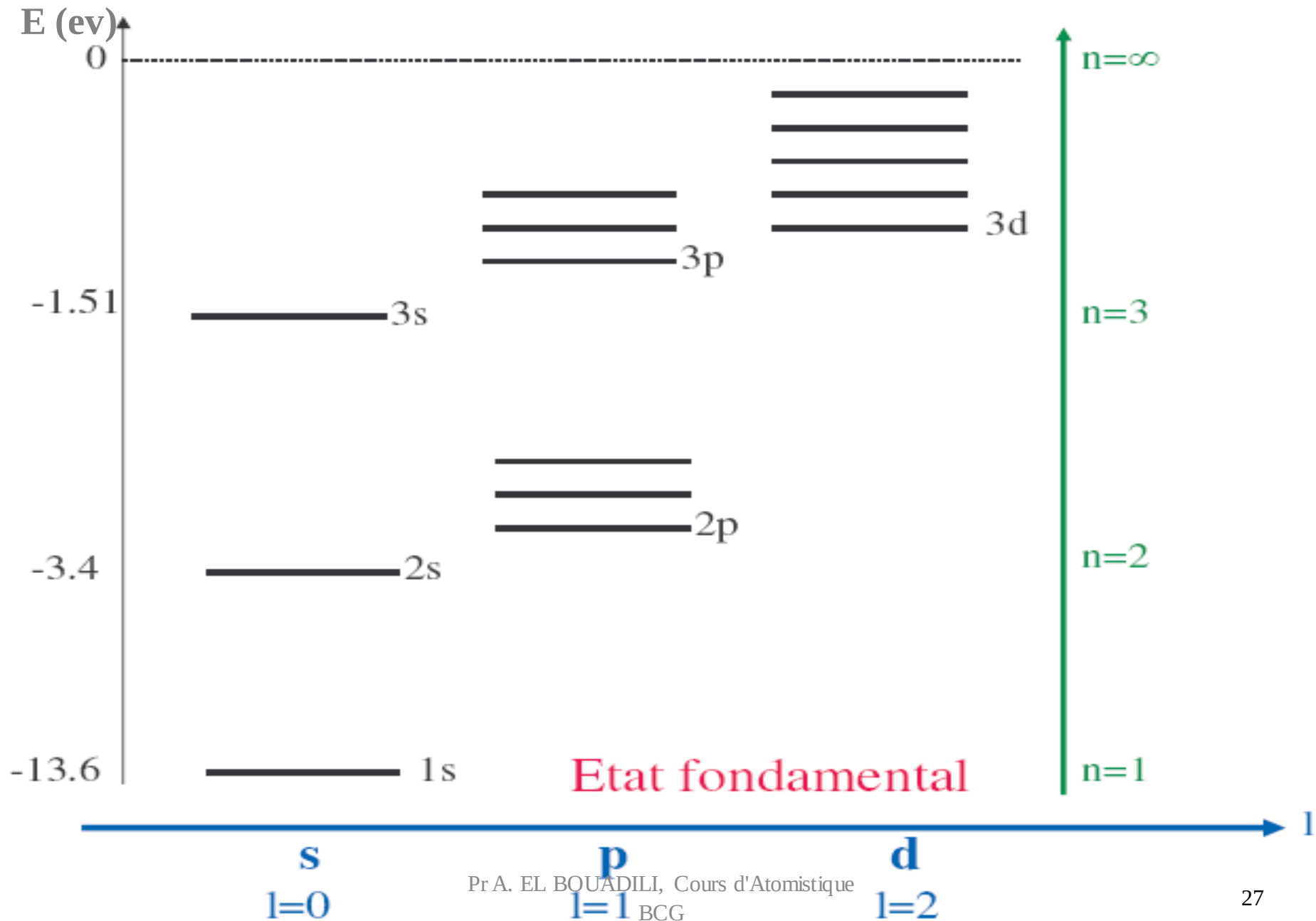


Diagramme énergétique des O.A. de l'atome polyélectronique



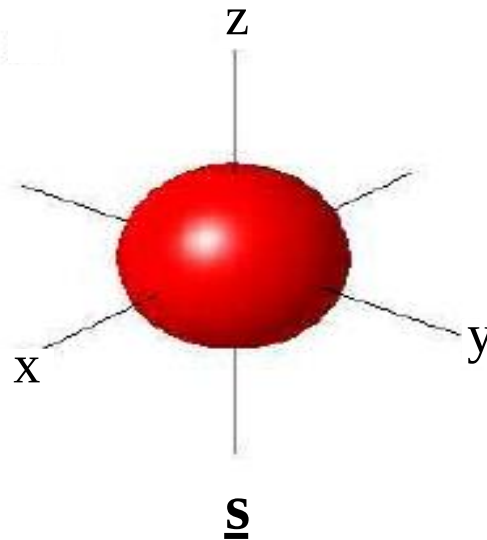
III-6. Représentation des Orbitales Atomiques (O.A)

Chaque orbitale représente à la fois la fonction d'onde Ψ et la distribution électronique qui en découle (probabilité de présence).

a) Orbitales s

Les orbitales s sont caractérisées par $l = 0$ et $m = 0$.

Toutes les orbitales s (ns) ; sont de symétrie sphérique car la probabilité de présence de l'électron varient de la même façon dans toutes les directions autour du noyau.



L'**O.A. s** est représentée par une case quantique

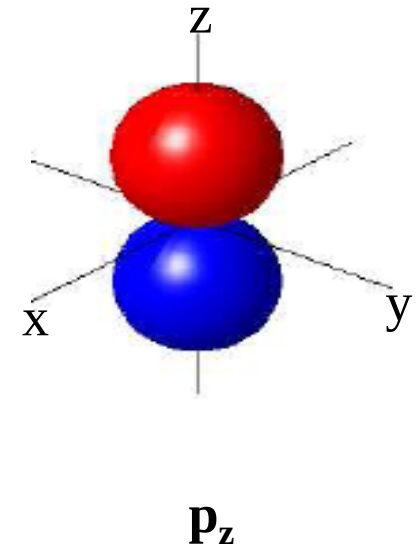
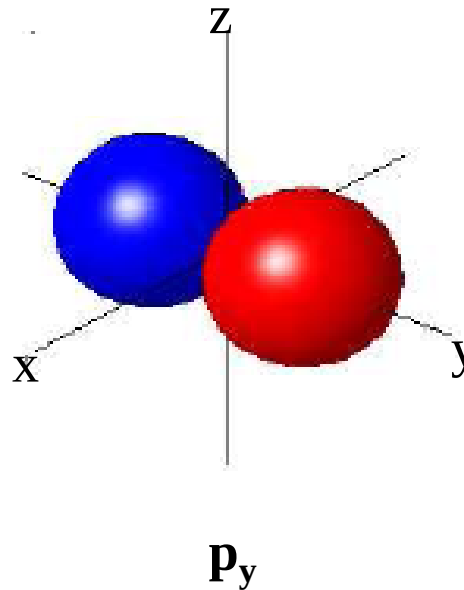
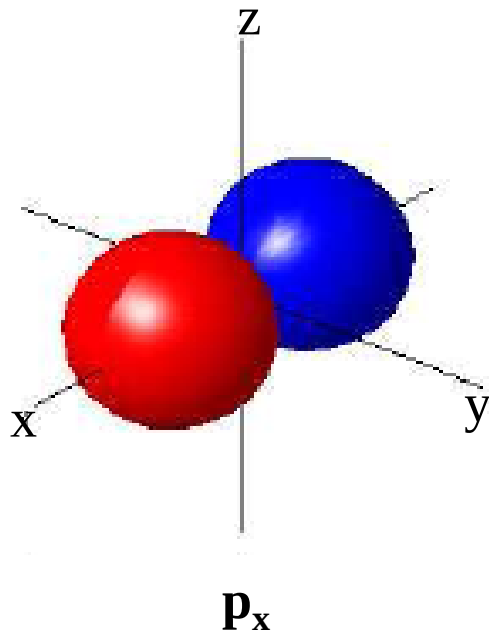


b) Orbitales p

Pour $l = 1 \Rightarrow m = -1, 0 \text{ ou } 1 \Rightarrow 3 \text{ orbitales p}$

On parle des orbitales p_x , p_y et p_z ayant la même forme, mais chacune est allongée sur une des trois axes perpendiculaires.

Une orbitale **p** possède un "plan nodal", dans lequel la probabilité de trouver l'électron est nulle. Ce plan passe par le noyau.



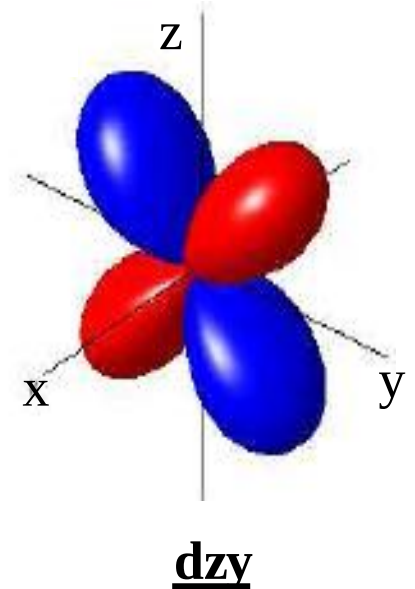
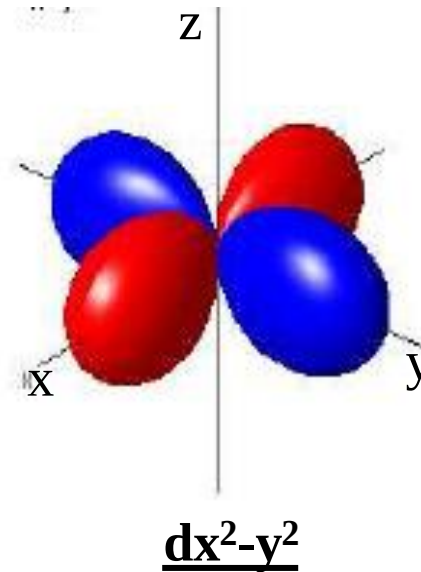
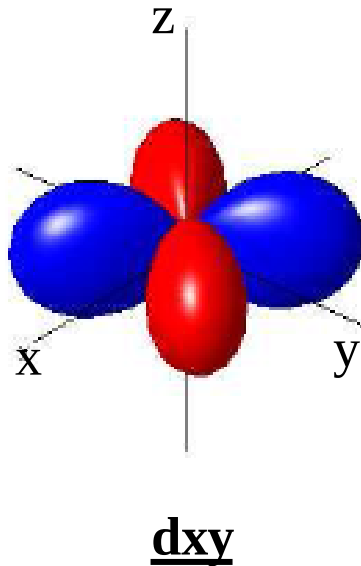
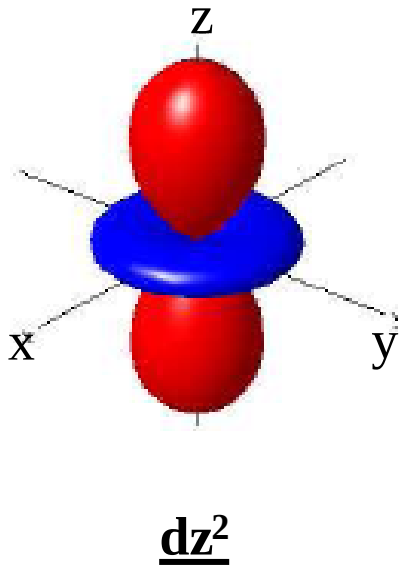
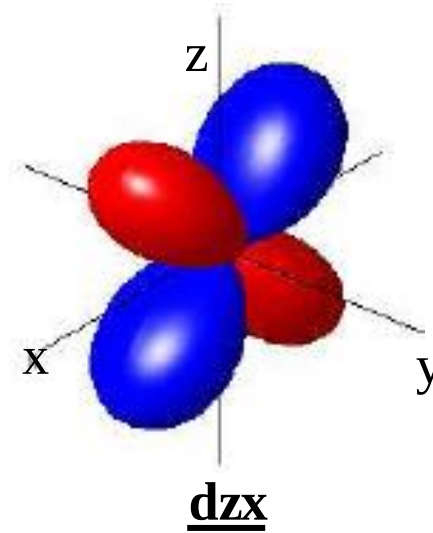
Les **O.A. p** qui possèdent la même énergie sont représentés par trois cases quantiques

--	--	--

c) Orbitales d

$$l = 2, m_l = -2, -1, 0, +1, +2$$

5 orbitales centrosymétriques



Les **O.A. d** sont représentées par cinq cases quantiques

--	--	--	--	--

III-7. Extention aux atomes polyélectroniques

- Approximation hydrogénéode- Règle de SLATER

Contrairement aux atomes hydrogénoïdes ($E_n = E_H[Z^2/n^2]$), l'énergie totale (E) d'un électron appartenant à un atome polyélectronique ne peut pas être déterminée avec précision. Cependant, sa valeur approximative peut être connue en tenant compte de l'effet d'écran de type électrostatique, qui est dû à la présence des autres électrons dans l'espace noyau – électron considéré. Dans ce cas, l'expression de E s'écrit :

$$E_n = E_H[Z_{\text{eff}}^2/n^2]$$

Z_{eff} est la charge effective à laquelle est soumis l'électron considéré. Cette charge se trouve diminuée par comparaison à la charge du noyau (Z).

$$Z_{\text{eff}} = Z - \Sigma \sigma$$

$\Sigma \sigma$ = correspond à la somme des constantes d'écran s dont les valeurs dépendent de la position de l'électron considéré vis-à-vis des autres électrons. Des valeurs de σ sont consignées dans le tableau 3.

Valeurs des constantes d'écran de Slater

i \ j	1s	2s2p	3s3p	3d	4s4p	4f
1s	0,31					
2s2p	0,85	0,35				
3s3p	1	0,85	0,35			
3d	1	1	1	0,35		
4s4p	1	1	0,85	0,85	0,35	
4f	1	1	1	1	1	0,35

1s/2s2p/3s3p/3d/.....sont les groupes de Slater ; i : électron considéré ; j électron faisant écran sur i.

III-8. Structure électronique des atomes

L'organisation générales en niveau d'énergie est la même pour tous les atomes.

On cherche à placer Z électrons (atome neutre) sur les différents niveaux, **Écriture de la configuration électronique.**

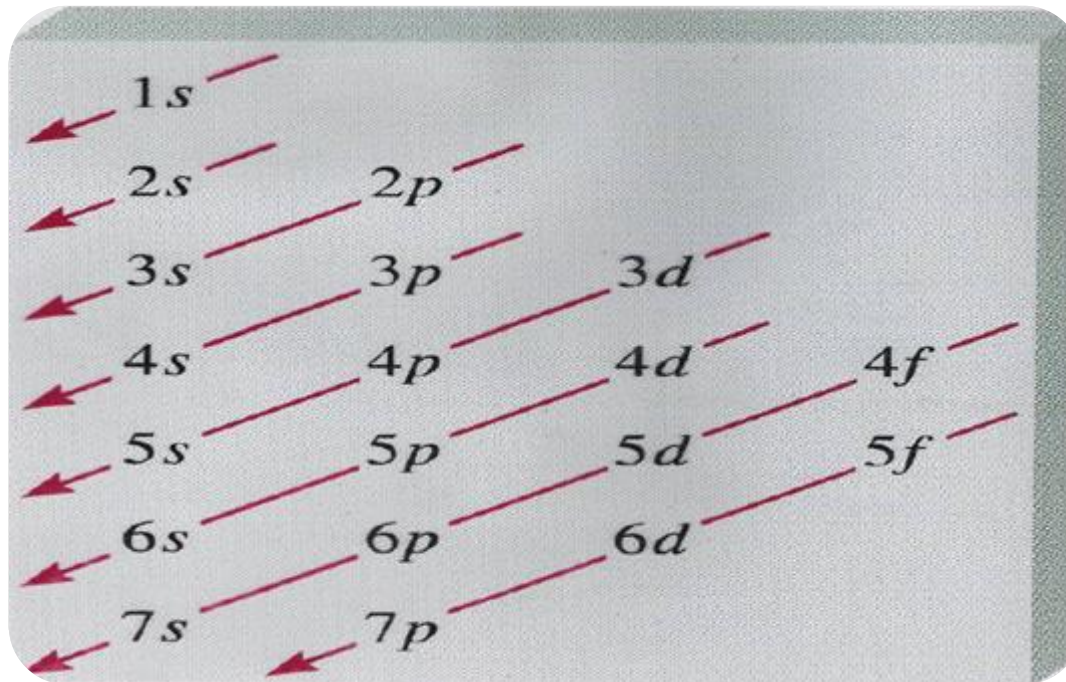
La configuration électronique d'un atome est la répartition de Z électrons de l'atome dans un état fondamental sur les orbitales atomiques.

Ce remplissage des orbitales atomiques s'effectue à l'aide des trois règles suivant:

- Règle de KLECHKOWSKY.
- Règle de PAULI.
- Règle de HUND.

a) Règle de KLECHKOVSKI

- L'ordre des énergies croissantes est l'ordre des valeurs croissantes de la somme $(n + l)$.
- Si deux sous-couches correspondent à la même valeur de $(n + l)$, la sous-couche, avec la plus petite valeur de n , a l'énergie la plus basse.
- Les orbitales d'une même sous-couche ont la même énergie.

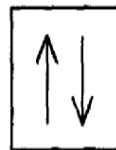


1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d 4p 5s 4d 5p 6s 4f 5d 6p 7s 5f 6d 7p...

b) Principe d'exclusion de Pauli.

Deux électrons d'un même atome ne peuvent pas avoir leurs quatre nombres quantiques identiques.

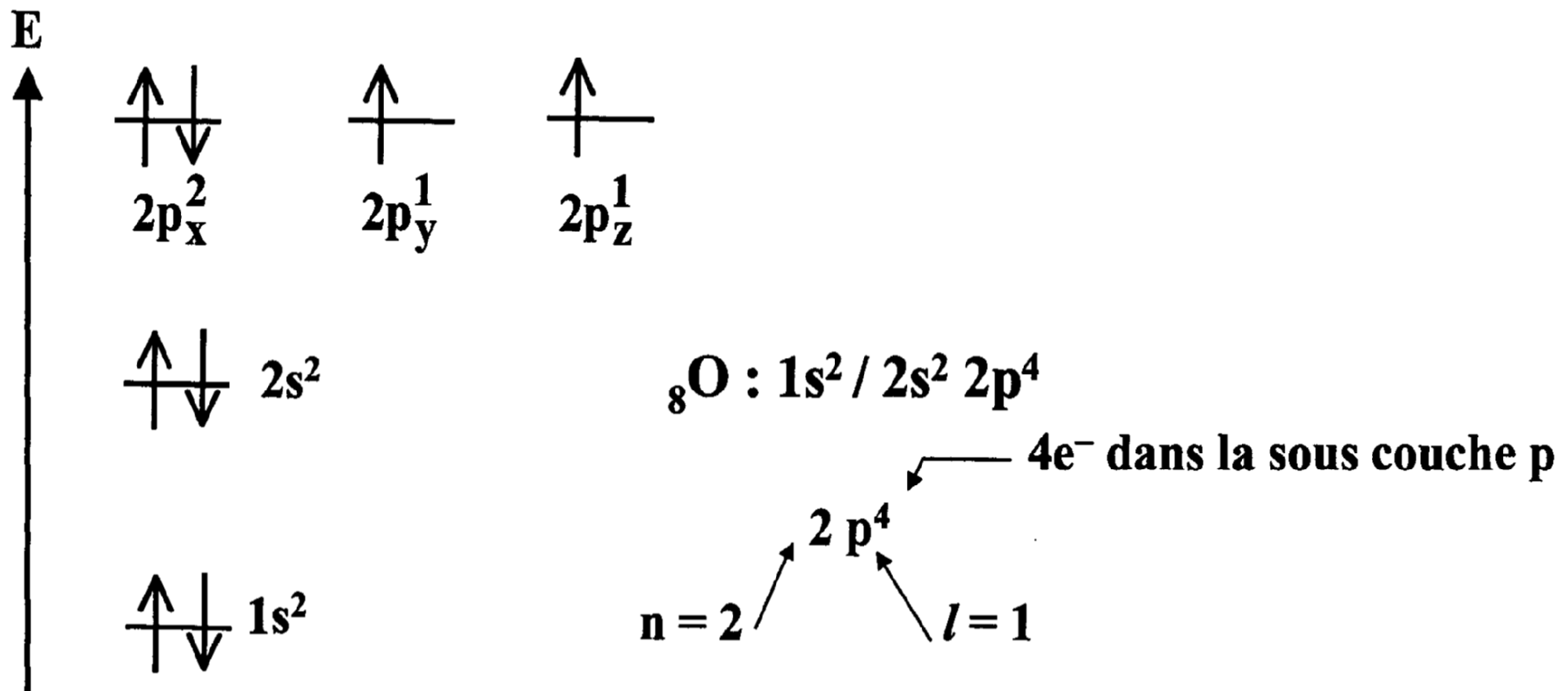
- Deux électrons dans une même orbitale atomique doivent différer par leur nombre quantique de spin, qui ne peut prendre que deux valeurs, $m_s = +1/2$ ($\uparrow$) ou $-1/2$ ($\downarrow$).
- Une orbitale atomique ne peut "contenir" **au maximum que 2 électrons** qui dans ce cas auront des spins opposés : ils sont **antiparallèles ou appariés** $\uparrow\downarrow$.



- Si l'orbitale ne contient qu'un électron, celui-ci est dit **non-apparié ou célibataire**.
- Une orbitale vide constitue une **lacune électronique**.

c) Principe de Hund (règle du spin maximal).

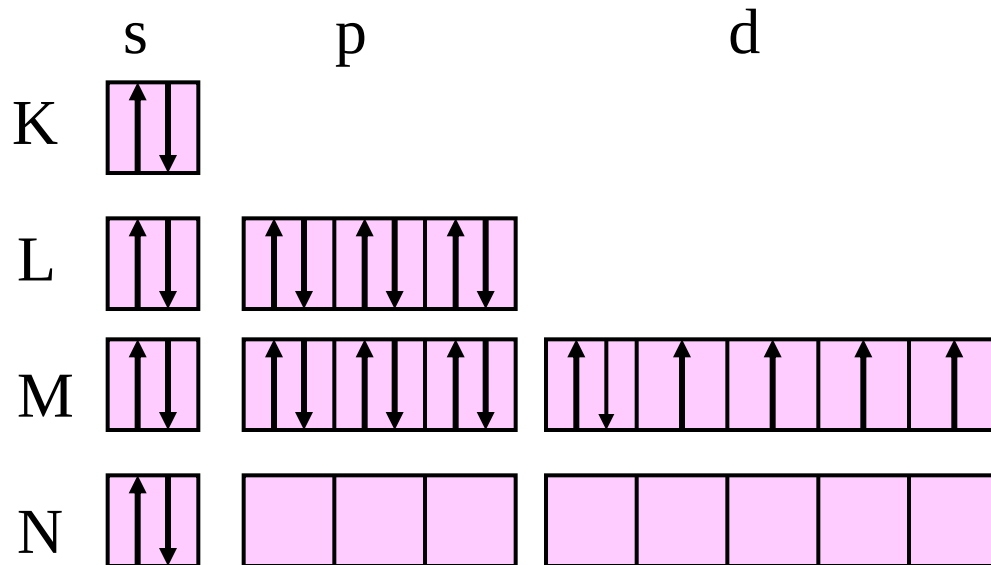
Lorsque des orbitales atomiques ont même énergie (dégénérées), les électrons se répartissent avec un nombre maximum de spins parallèles.



Exemples

Exemple du Fer: 26 électrons

La configuration électronique du Fer: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$



IV- CLASSIFICATION PERIODIQUE ET PROPRIETES DES ELEMENTS

IV-1. Description du tableau périodique de Mendelieff

Le tableau périodique est une conséquence des configurations électroniques. La classification périodique est basée sur la formation de groupes constitués par les éléments (de numéro atomique Z) possédant des propriétés analogues.

- Le tableau périodique est constitué de 4 blocs : s, p, d et f.
- Les éléments d'une même ligne horizontale du tableau périodique constituent une période. Ils sont au nombre de 7.
- Les éléments d'une même colonne ayant la même configuration électronique de la couche externe constituent une famille ou groupe.

Le tableau périodique est constitué de 18 colonnes réparties en 9 groupes. Les 7 premiers comportent chacun deux sous-groupes A et B selon l'état des électrons externes.

Sous-groupe A : contient les éléments dont la couche externe est ns np.

Sous-groupe B : contient les atomes qui possèdent un état d.

Les indices I, II, III,... indiquent le nombre d'électrons sur la couche externe, appelés électrons de valence.

- **Couche de valence:** C'est la couche de nombre quantique principal le plus élevé dans l'état fondamental. On l'appelle aussi couche externe ou couche périphérique. *Les électrons de la couche externe sont appelés électrons de valence.*

IV-2. Les principales familles du tableau périodique sont

Famille des alcalins : les éléments dont la configuration électronique externe est du type ns^1 .

Famille des alcalino-terreux: leurs configurations électroniques externes sont de type ns^2 .

Famille des éléments de transition: ce sont des éléments qui possèdent les orbitales **d incomplètement remplies**.

Famille de l'oxygène ou chalcogènes: leurs structure électronique externe est de type: ns^2, np^4 .

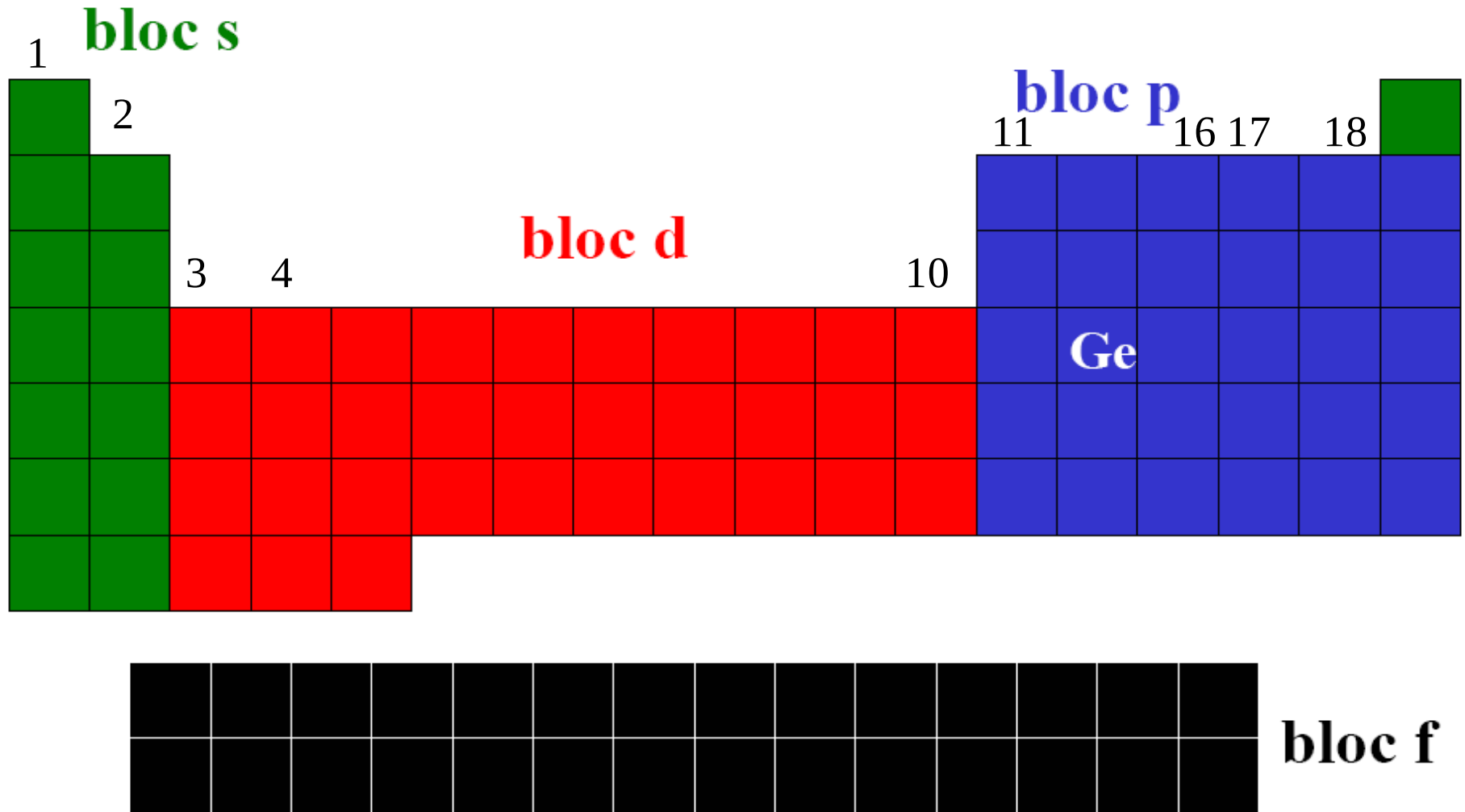
Famille des halogènes : leurs configurations électroniques externes sont de type ns^2np^5 .

Famille des gaz rares: tous ces éléments ont une configuration électronique externe de la forme ns^2np^6 .

Famille d'élément atomique

alcalins ns^1												gaz rares ns^2np^6		
alcalinoterreux ns^2												halogènes ns^2np^5		
												chalcogènes ns^2np^4		

- La classification périodique est divisée en 4 blocs en fonction de *la structure électronique externe des éléments*.



Familles d'éléments atomiques : les métaux

A simplified periodic table with 7 rows and 18 columns. The first three columns are filled with blue squares (metals). The last six columns contain a mix of light blue (semi-metals) and pink (non-metals) squares. The following table represents the content of the periodic table shown in the image:

													B				
														Si			
														Ge	As		
															Sb	Te	
																	At



métaux

Donne des cations



semi-métaux



non métaux

IV-3. Les propriétés chimiques des atomes

Les propriétés de l'atome dépendent particulièrement de sa configuration électronique externe, à savoir des électrons de la couche externe. Parmi les propriétés qui peuvent donner une idée sur le comportement chimique de l'atome on cite :

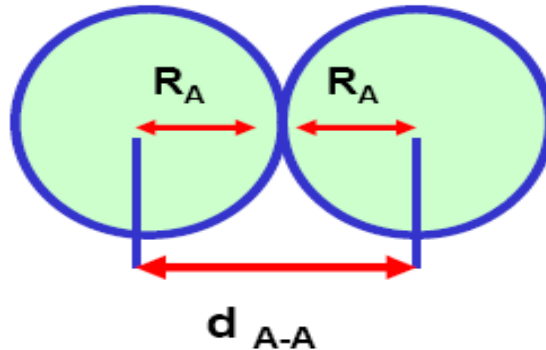
- l'aptitude à perdre ou gagner des électrons.
- La capacité de déformation du nuage électronique.

Règle de l'OCTET:

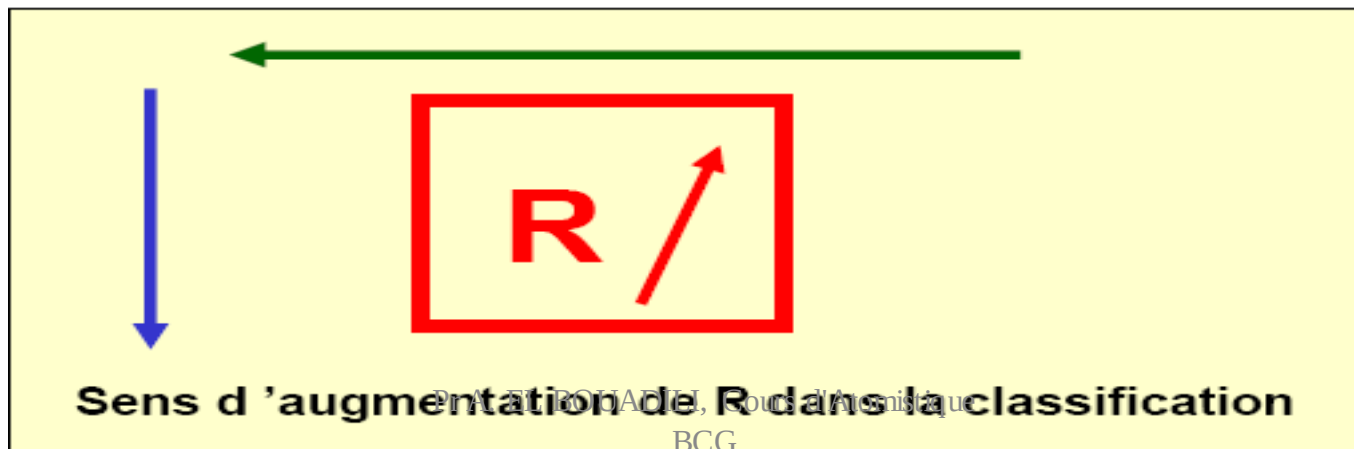
Un atome va réagir (gagner ou perdre des électrons) de façon à avoir comme structure électronique externe celle des gaz rare le plus proche.

a) Rayon atomique r

On peut définir le rayon atomique comme étant la moitié de la distance entre les centres des deux atomes liés par une liaison simple.



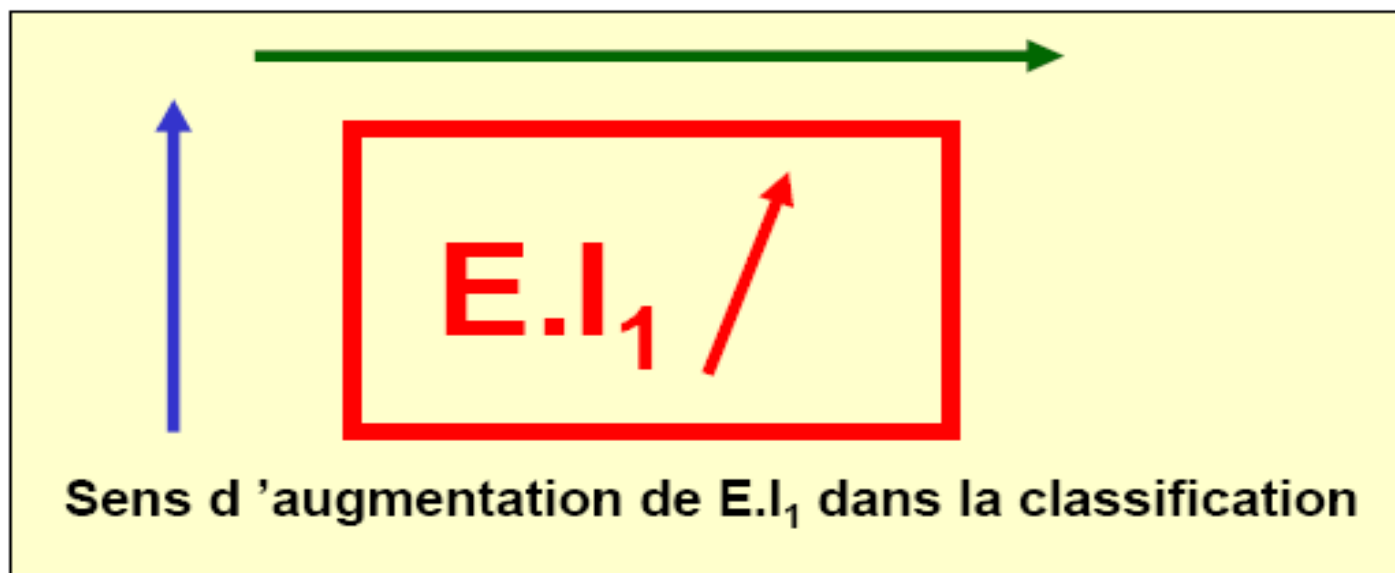
- Sur une période : si Z augmente alors r_a diminue.
- Sur une colonne : si Z augmente alors r_a augmente.



b) Energie d'ionisation (E.I)

C'est l'énergie qu'il faut fournir pour arracher un électron à un atome (ou à un ion) dans l'état fondamental et à l'état gazeux.

- Sur une même période : si Z augmente alors E.I augmente.
- Sur un même groupe : si Z augmente alors E.I diminue.

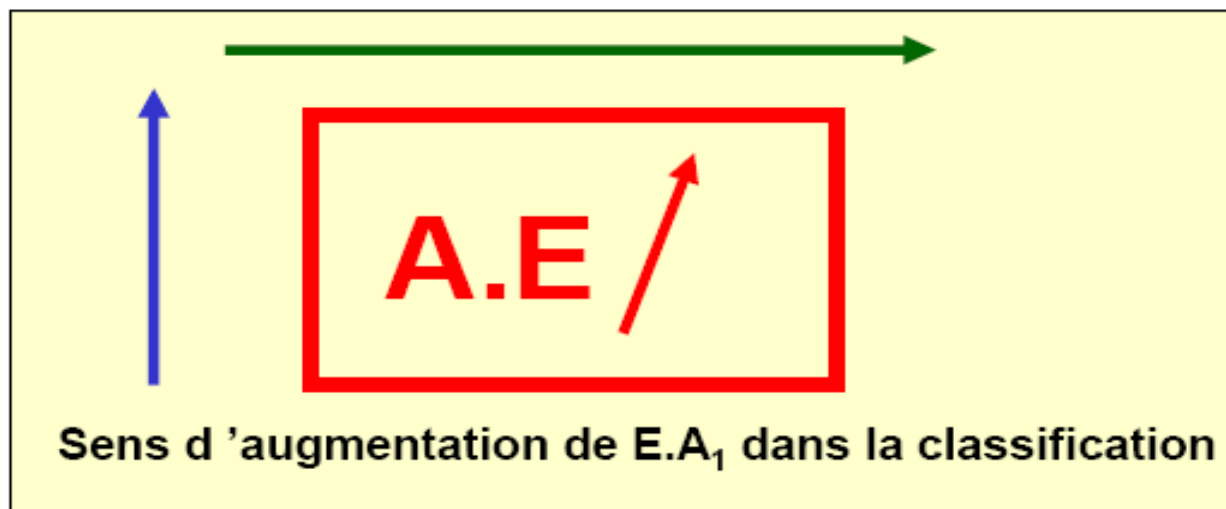
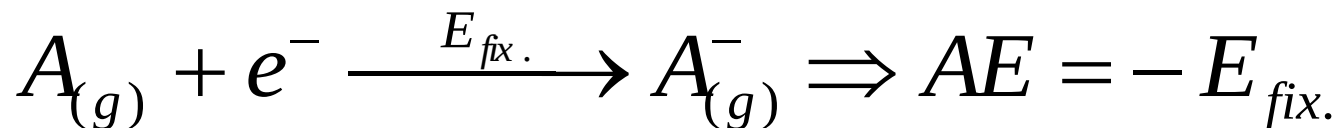


Energie d'ionisation varie en sens inverse du rayon atomique.

c) Affinité électronique (A.E)

C'est le phénomène inverse de l'ionisation.

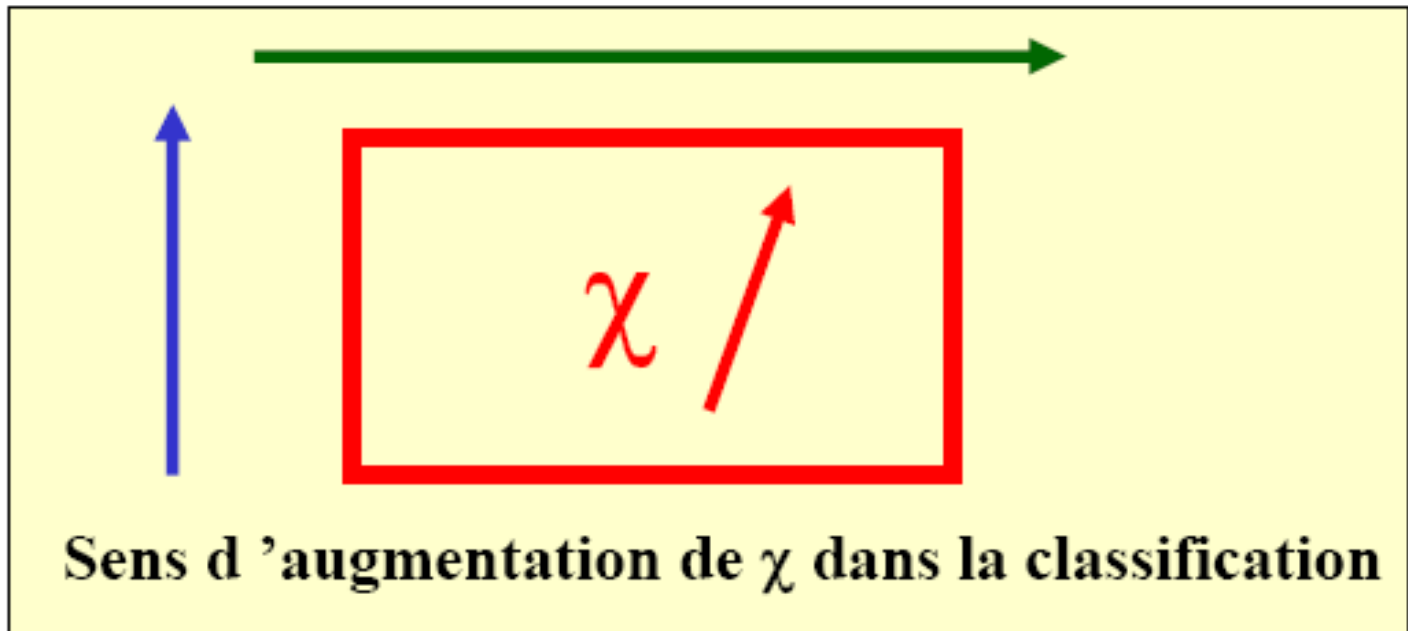
L'affinité électronique d'un atome X est l'énergie dégagée lorsque cet atome capte un électron.



L'affinité électronique varie comme l'énergie d'ionisation.

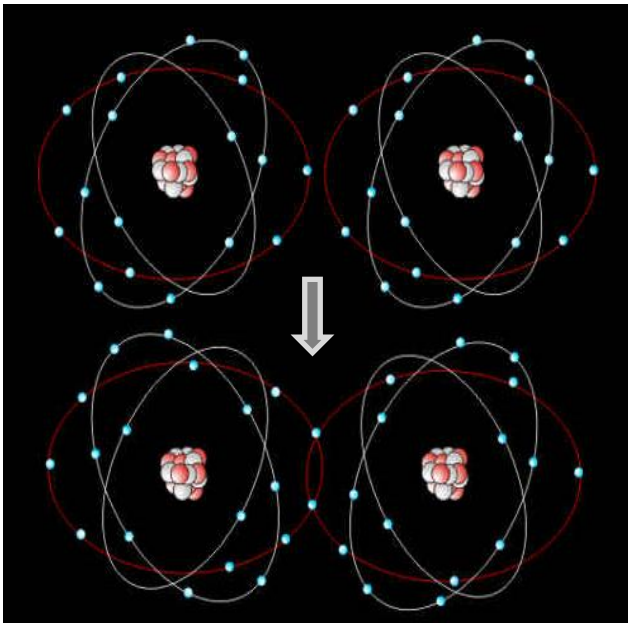
d) Électronégativité (χ)

C'est le pouvoir d'attirer un électron par un élément. Un élément qui perd facilement un ou plusieurs électrons est dit électropositif.



L'électronégativité varie comme l'énergie d'ionisation en sens inverse du rayon atomique.

V- La liaison chimique



Le modèle de l'atome que nous avons étudié représente l'atome isolé. Or, à part les gaz nobles, très peu de corps sont formés d'atomes isolés. Dans la plupart des corps qui nous entourent, les atomes sont liés les uns aux autres. Nous allons découvrir pourquoi et comment les atomes s'unissent par des liaisons chimiques.

V-1. Molécule

L'assemblage de deux ou plusieurs atomes est appelé molécule :

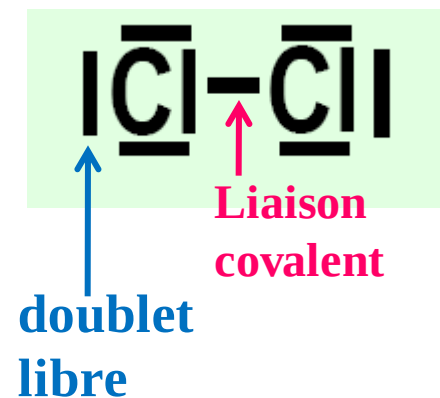
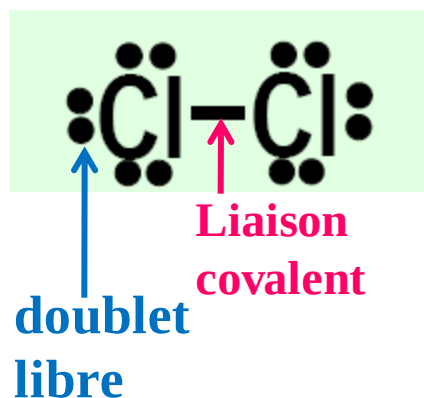
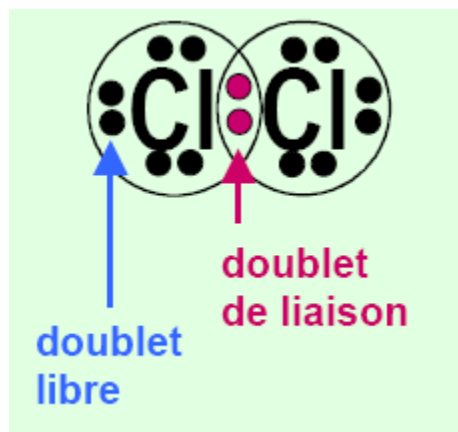


La liaison (—) entre A et B ne pourra se former que si l'énergie du système A – B est plus faible que l'énergie des deux atomes séparés.

V-2. Modèle de LEWIS

a) Liaison covalente

Pour établir la structure de la molécule, Lewis symbolise les électrons de valence par des points placés, par paire, autour de l'atome et représente la liaison par deux points (:) ou simplement par une petite barre (-). Par ailleurs, il peut être noté que généralement les atomes s'engagent dans des liaisons chimiques pour acquérir la structure électronique du gaz rare le plus proche.



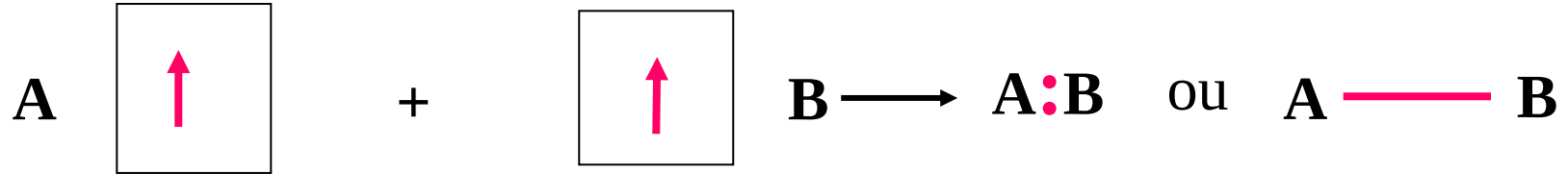
Les premiers éléments chimiques

Période	Z	Symbole	Nom	Structure électronique	Configuration électronique	Couche de valence	Notation de Lewis	Valence
1 ^{ère}	1	H	Hydrogène	$\uparrow$ 1s	1s ¹	1s ¹	H•	1
	2	He	Hélium	$\uparrow\downarrow$ 1s	1s ²	1s ²	He	0
2 ^{ème}	3	Li	Lithium	$\uparrow$ 2s $\uparrow\downarrow$ 1s	1s ² 2s ¹	2s ¹	Li•	1
	4	Be	Béryllium	$\uparrow\downarrow$ 2s $\uparrow\downarrow$ 1s	1s ² 2s ²	2s ²	Be	2
	5	B	Bore	$\uparrow$ 2p $\uparrow\downarrow$ 2s $\uparrow\downarrow$ 1s	1s ² 2s ² 2p ¹	2s ² 2p ¹	•B	3
	6	C	Carbone	$\uparrow$ 2p $\uparrow\downarrow$ 2s $\uparrow\downarrow$ 1s	1s ² 2s ² 2p ²	2s ² 2p ²	C• ou •C•	4
	7	N	Azote	$\uparrow$ 2p $\uparrow\downarrow$ 2s $\uparrow\downarrow$ 1s	1s ² 2s ² 2p ³	2s ² 2p ³	N•	3
	8	O	Oxygène	$\uparrow\downarrow$ 2p $\uparrow\downarrow$ 2s $\uparrow\downarrow$ 1s	1s ² 2s ² 2p ⁴	2s ² 2p ⁴	↙O•	2
	9	F	Fluor	$\uparrow\downarrow$ 2p $\uparrow\downarrow$ 2s $\uparrow\downarrow$ 1s	1s ² 2s ² 2p ⁵	2s ² 2p ⁵	F•	1
	10	Ne	Néon	$\uparrow\downarrow$ 2p $\uparrow\downarrow$ 2s $\uparrow\downarrow$ 1s	1s ² 2s ² 2p ⁶	2s ² 2p ⁶	Ne	0
3 ^{ème}	11	Na	Sodium	[Ne] + $\uparrow$ 3s	[Ne] 3s ¹	3s ¹	Na•	1
	12	Mg	Magnésium	[Ne] + $\uparrow\downarrow$ 3s	[Ne] 3s ²	3s ²	Mg	2

Il existe deux modes de formation des liaisons :

Liaison de Covalence normale

Chaque atome fournit un électron célibataire



Liaison de Covalence dative (ou liaison de coordination)

- Un atome fournit le doublet, le deuxième atome possédant une case quantique vide.



Ces deux types de liaisons ne diffèrent que par leur mode de construction sur le papier.

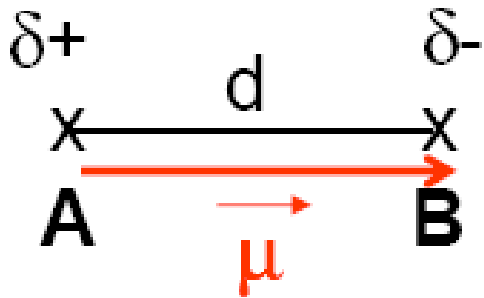
Elles sont en fait identiques et totalement indiscernables l'une de l'autre.

b) Charge formelle

La charge formelle portée par un atome correspond à la différence d'électron entre l'état atomique et lorsque l'édifice est formé, toutes les liaisons étant considérées comme purement covalentes

c) Moment dipolaire

le moment dipolaire $\vec{\mu}$ est le vecteur qui résulte entre deux charges de signes opposés et distantes de d . Pour les liaisons covalentes polarisées l'effet de la dissymétrie de charges provoque l'apparition d'un dipôle partiel. L'orientation du dipôle est dirigée vers l'atome de l'élément le plus électronégatif c'est-à-dire du pôle positif vers le pôle négatif.



δ^+ charges partielles sur A
 δ^- charges partielles sur B

$$\mu = |\delta \cdot e| \cdot d$$

d: distance entre le noyau A et le noyau B (unité en mètre (m))
e: charge de l'électron (unité en Colomb (C))

L'unité du moment dipolaire est le **Debye (D)**, $1 \text{ D} = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$

Moment dipolaire Théorique: Appliqué lorsque on a une liaison ionique pure

$$\vec{\mu}_{th} = e \cdot \vec{d} \quad (e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C})$$

Moment dipolaire Réel: grandeur expérimentale qu'on peut mesurer par plusieurs techniques physiques $\vec{\mu}_{exp} = q \cdot \vec{d}$

Caractère ionique partiel d'une liaison

$$(\%i) = 100 \times \frac{\mu_{exp}}{\mu_{th}}$$

(%i): pourcentage de caractère ionique d'une liaison covalent

-Dans une molécule polyatomique , on peut attribuer à chaque liaison un moment dipolaire, appelé **"moment de liaison"**.

-Le moment dipolaire totale de la molécule est égale à la somme géométrique des moments de liaison

V-3. Théorie des orbitales moléculaires

a) Méthode "LCAO": combinaison linéaire des orbitales atomiques

Comme dans le cas de l'atome, chaque électron de la molécule peut être décrit par une **fonction d'onde**, Φ , solution de l'équation de Schrödinger. Par ailleurs, étant donné que la molécule est obtenue par l'association d'électrons provenant de deux ou de plusieurs atomes et que l'électron de chaque atome (i) est décrit par une fonction ψ_i (orbitale atomique), l'orbitale moléculaire (Φ) peut être considérée comme étant la combinaison linéaire des fonctions ψ_i :

$$\Phi = C_1\psi_1 + C_2\psi_2 + \dots + C_i\psi_i$$

avec C_i est un coefficient de pondération de ψ_i (ou coefficient de normalisation).

En général, la combinaison des orbitales atomiques obéit aux critères suivants:

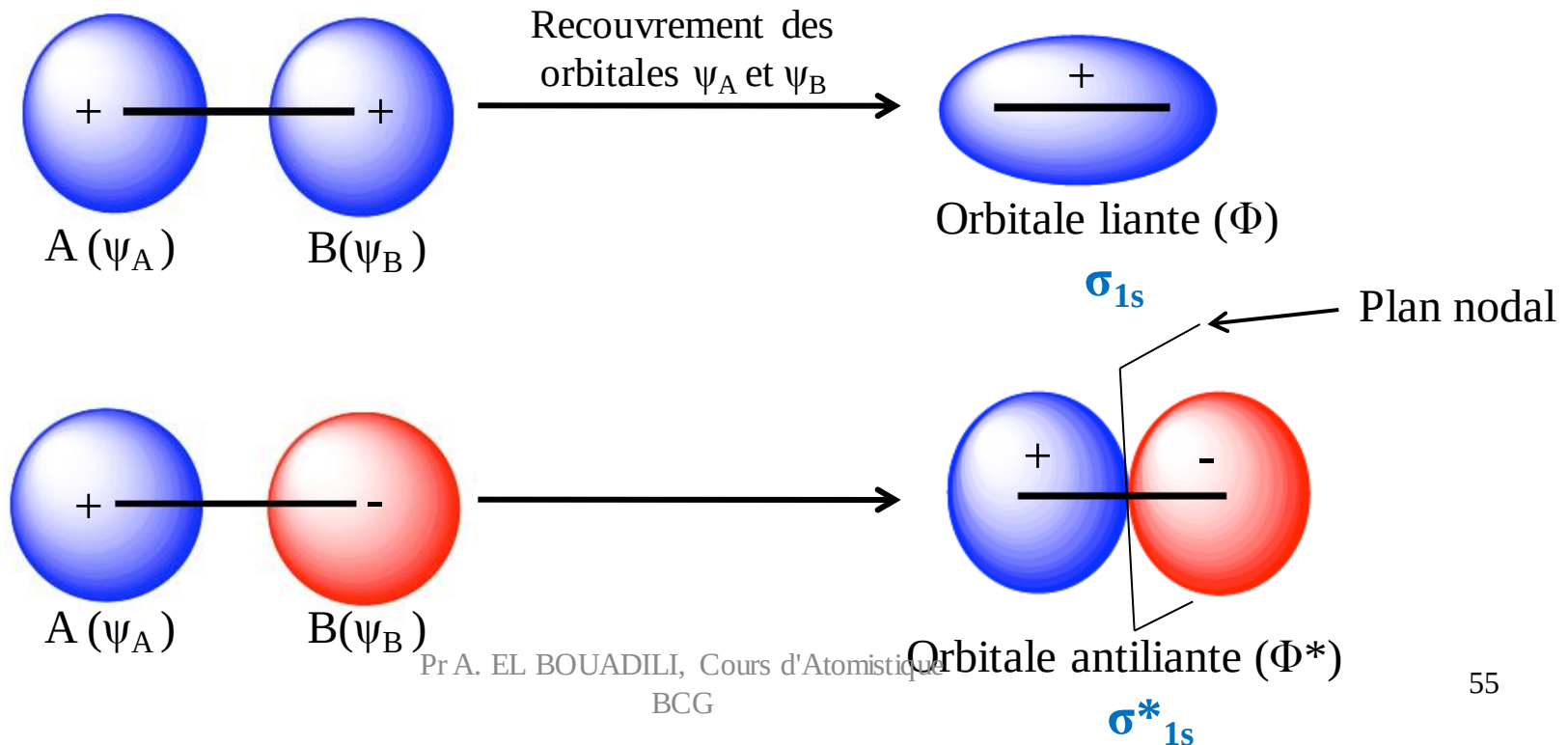
- Seules les orbitales atomiques de *symétries comparables* et dont les *énergies sont voisines* peuvent se combiner.
- *Le nombre d'orbitales moléculaires formées est le même que celui des orbitales atomiques combinées.*
- chaque orbitale moléculaire se caractérise par une énergie bien définie.

b) Molécule de dihydrogène (H_2)

On désigne par A et B les atomes d'hydrogène; les orbitales atomiques $1s_A$ et $1s_B$ correspondantes sont ψ_A et ψ_B . Selon la méthode LCAO, l'orbitale moléculaire ψ_{AB} est une combinaison linéaire de ces deux orbitales atomiques:

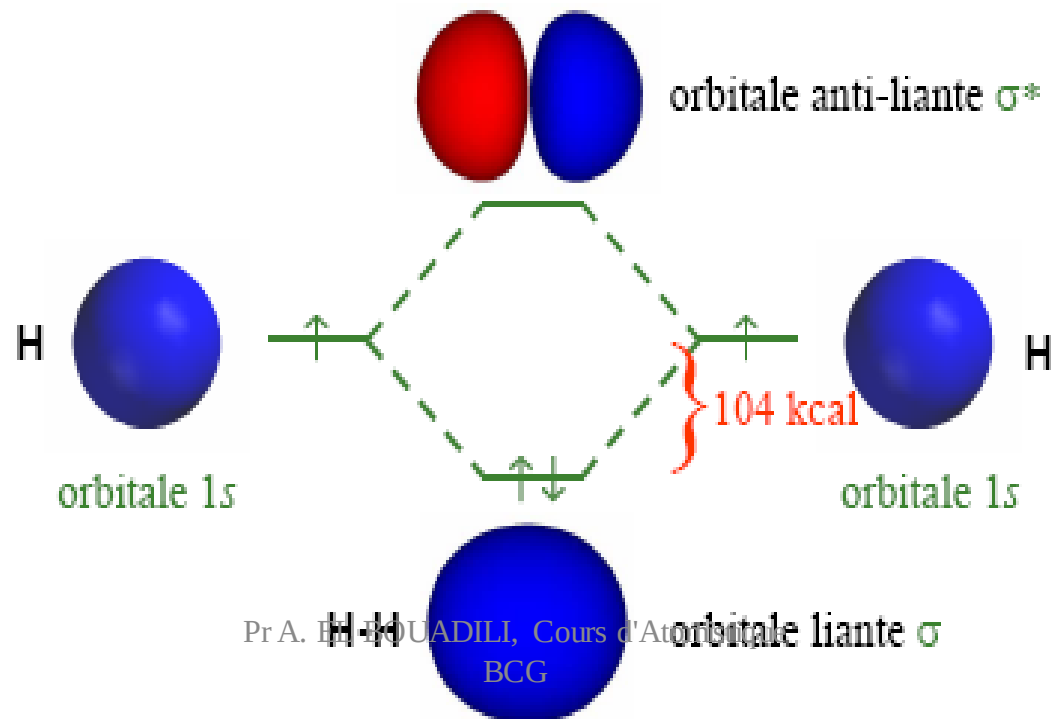
$$\Phi = C(\psi_{1s(A)} + \psi_{1s(B)}) \quad (\text{Orbitale moléculaire liante } \sigma_{1s})$$

$$\Phi^* = C(\psi_{1s(A)} - \psi_{1s(B)}) \quad (\text{Orbitale moléculaire antiliante } \sigma_{1s}^*)$$



Les expressions mathématiques des fonctions Φ et Φ^* définissent les régions de l'espace où peuvent se trouver les électrons de valence des deux atomes A et B. La fonction Φ est dite liante car elle correspond à un renforcement de la probabilité de présence de l'électron entre les atomes A et B. Par contre, la fonction Φ^* est appelée antiliante car elle correspond à une diminution de la probabilité de présence des électrons entre les atomes A et B. Elle présente un plan nodal, perpendiculaire à l'axe des deux noyaux, dans lequel la probabilité de trouver un électron est nulle.

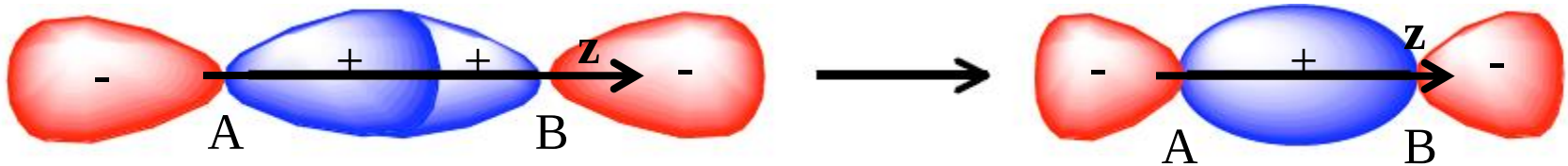
Le diagramme des orbitales moléculaire de H_2 est représenté ci-dessous:



c) Combinaison des orbitales p_x , p_y et p_z

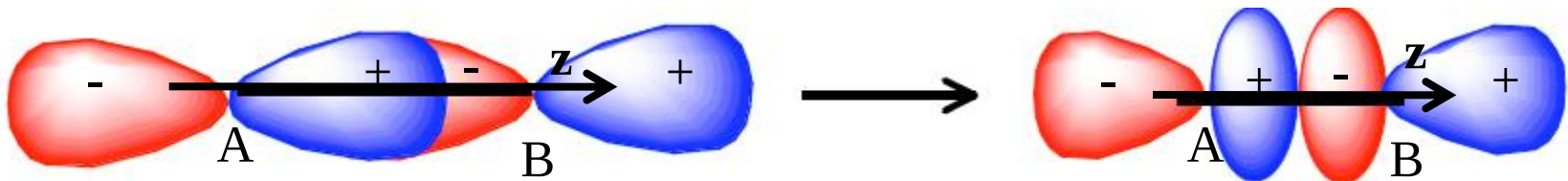
C₁) Recouvrement axial de deux orbitales p_z appartenant à 2 atomes A et B

- Recouvrement axial liante



$P_z (A) + p_z (B) \longrightarrow \sigma_z$: recouvrement axial liant

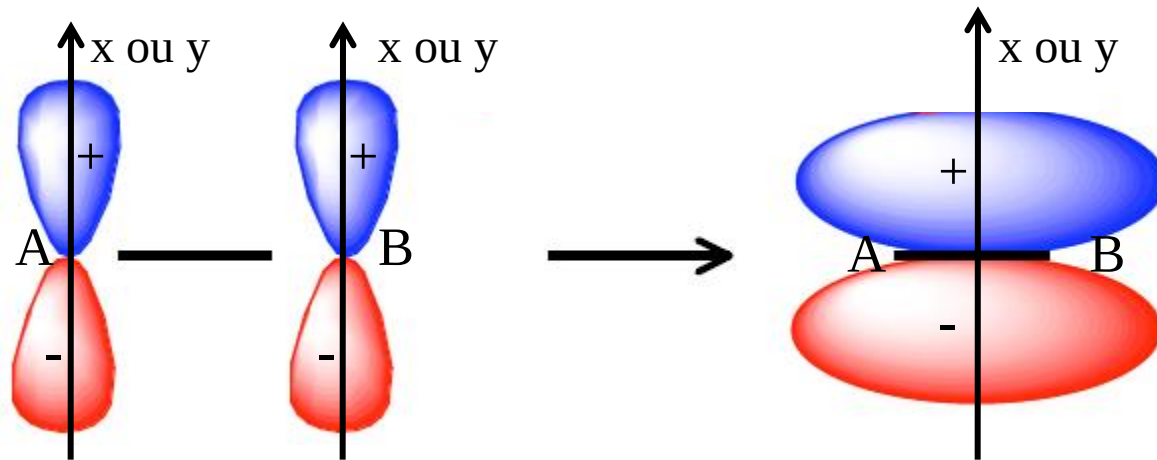
- Recouvrement axial antiliant



$P_z (A) + p_z (B) \longrightarrow \sigma_z^*$: recouvrement axial antiliant

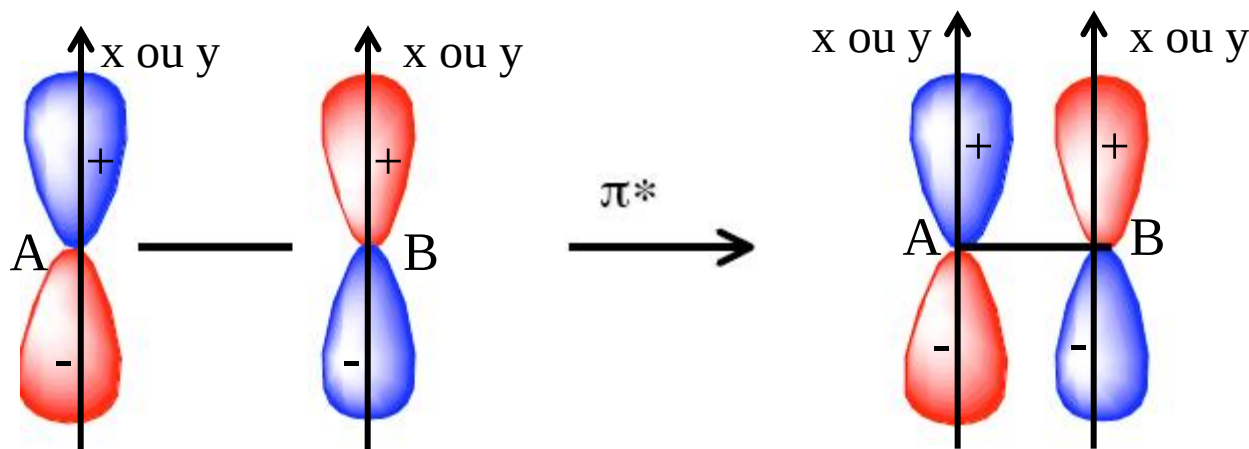
C₂) Recouvrement latéral de deux orbitales p_x ou p_y appartenant à 2 atomes A et B

- Recouvrement latéral liante



$p_x \text{ ou } p_y (A) + p_x \text{ ou } p_y (B) \longrightarrow \pi_x \text{ ou } \pi_y : \text{recouvrement latéral } (\pi) \text{ liant}$

- Recouvrement latéral antiliant



$p_x \text{ ou } p_y (A) + p_x \text{ ou } p_y (B) \longrightarrow \pi_x^* \text{ ou } \pi_y^* : \text{recouvrement latéral } (\pi) \text{ antiliant}$

d) Diagramme énergétique des orbitales moléculaires (molécule diatomique homonucléaires)

d₁) Diagramme énergétique des O.M. sans interaction s-p

Dans ce cas *la différence entre les niveaux d'énergie* 2s et 2p, est *grande*. Le niveau d'énergie de l'O.M. σ_z (σ_p) se trouve *plus bas que celui des deux O.M. π_x et π_y* .

- Seules les O.A. de valence interviennent dans la formation de la liaison chimique : $2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$

Ce diagramme énergétique est valable pour les molécules de type A_2 dont $Z_A > 7$. A partir de 8 O.A., on construit 8 O.M :

- 4 O.M liantes.
- 4 O.M antiliantes.

Comme les atomes, la structure électronique des molécules est écrite dans l'ordre énergétique croissant. Le remplissage des O.M se fait en respectant les règles de stabilité, de Hund et de Pauli

$$\sigma_{1s} < \sigma_{1s}^* < \sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \sigma_z < \pi_x \pi_y < \pi_x^* \pi_y^* < \sigma_z^*$$

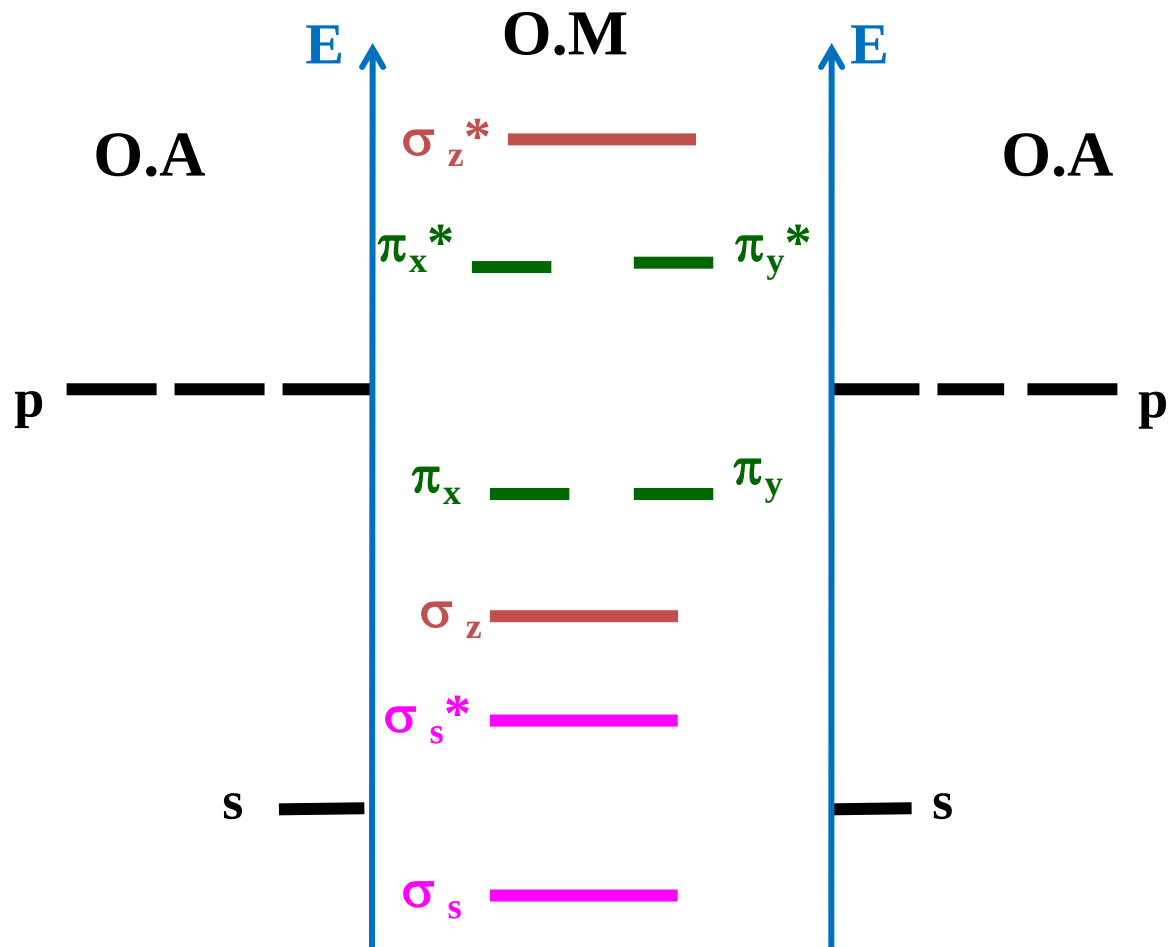


Diagramme énergétique des O.M. sans interaction s-p

d₂) Diagramme énergétique des O.M. avec interaction s-p

Dans ce cas ***la différence entre les niveaux d'énergie 2s et 2p, est faible***, on assiste à un mélange de ces orbitales connus sous le nom d'interaction s-p. ***Le niveau d'énergie des deux O.M π_x et π_y se trouve plus bas (plus stable) que celui de l'O.M. σ_z***

- Seules les O.A. de valence interviennent dans la formation de la liaison chimique : $2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$

Ce diagramme énergétique est valable pour les molécules de type A_2 dont $Z_A \leq 7$. A partir de 8 O.A, on construit 8 O.M :

- 4 O.M liantes.
- 4 O.M antiliantes.

L'ordre énergétique croissant des O.M est le suivant:

$$\sigma_{1s} < \sigma_{1s}^* < \sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \pi_x \pi_y \text{ (ou } \pi_{2p} \pi_{2p}) < \sigma_{2p} < \pi_x^* \pi_y^* \text{ (ou } \pi_{2p}^* \pi_{2p}^*) < \sigma_{2p}^*$$

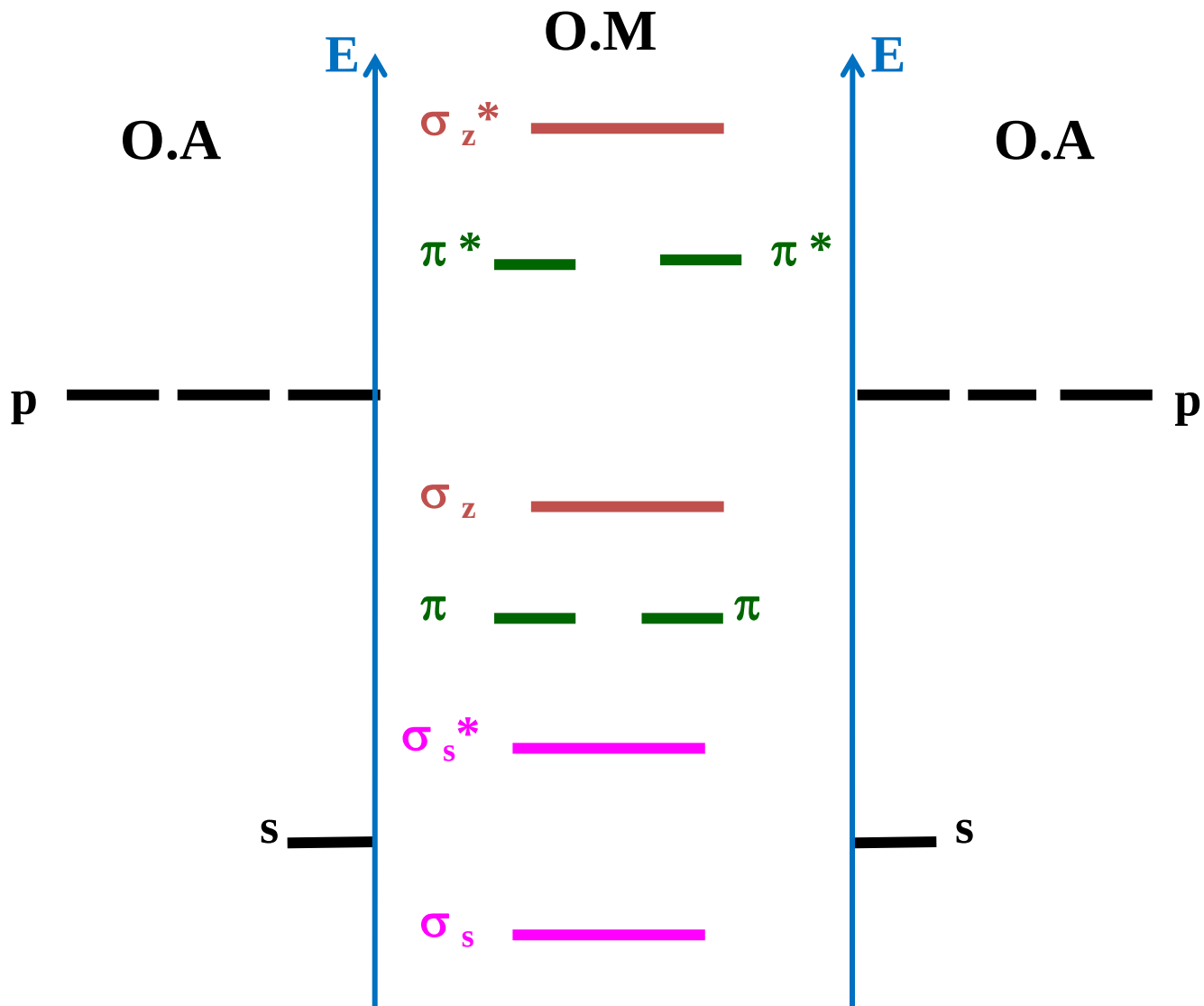


Diagramme énergétique des O.M. avec interaction s-p

- Indice de liaison

L'**indice de liaison** (**ordre** ou **nombre**) ***l***, est le rapport:

$$l = (n - n^*) / 2$$

n et n^* correspondent respectivement aux nombres d'électrons occupant les OM liantes et antiliantes. L'indice de liaison renseigne sur la force de la liaison: ***plus l est grand, plus la liaison est forte et sa longueur est courte.*** Si l est nul, aucune liaison ne peut être assurée et la molécule ne peut pas exister.

- Propriétés magnétiques

Les propriétés magnétiques de la molécule sont liées à son moment magnétique global.

Si les ***électrons*** de la molécule sont ***appariés*** (en ***paires***) le moment magnétique global est nul et la molécule est dite ***diamagnétique***. Dans le cas où il y aurait présence d'***électrons célibataires***, le moment magnétique global est non nul. La molécule est alors ***paramagnétique***.

- Application

- La molécule de H₂

La théorie LCAO-MO combine les O.A 1s des 2H pour obtenir 2 O.M σ_{1s} et σ_{1s}^*

- Structure électronique de ${}_1\text{H} : 1s^1$

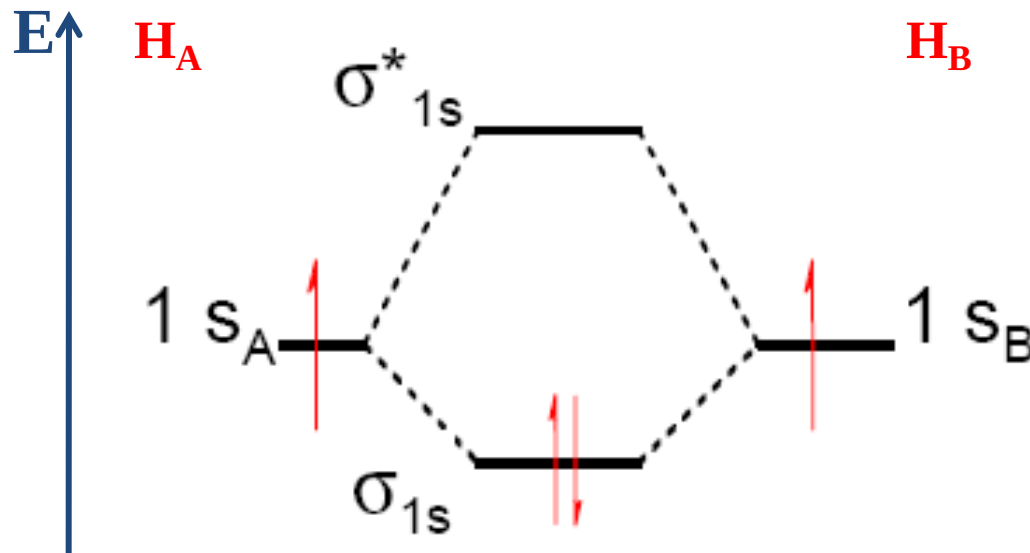


Diagramme énergétique de H₂

- Configuration électronique de H₂: σ_s^2
- Indice de liaison: $l = 1$; type de liaison: σ
- Propriétés magnétiques : molécule diamagnétique (tous les électrons sont appariés)

- molécule de He₂ (molécule inexistante)

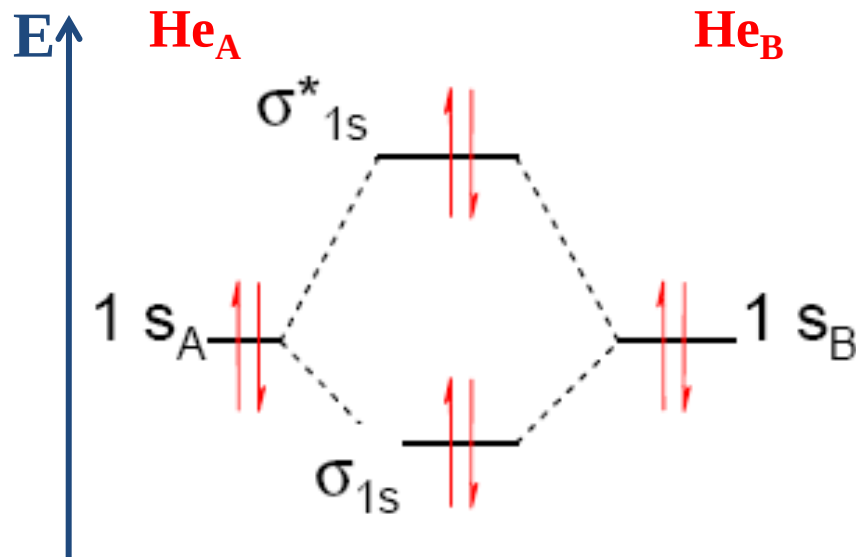


Diagramme énergétique de He₂

Configuration électronique de He₂ : $\sigma^2 \sigma^{*2}$

$l = 0$; la molécule n'existe pas

- molécule de O_2

E↑

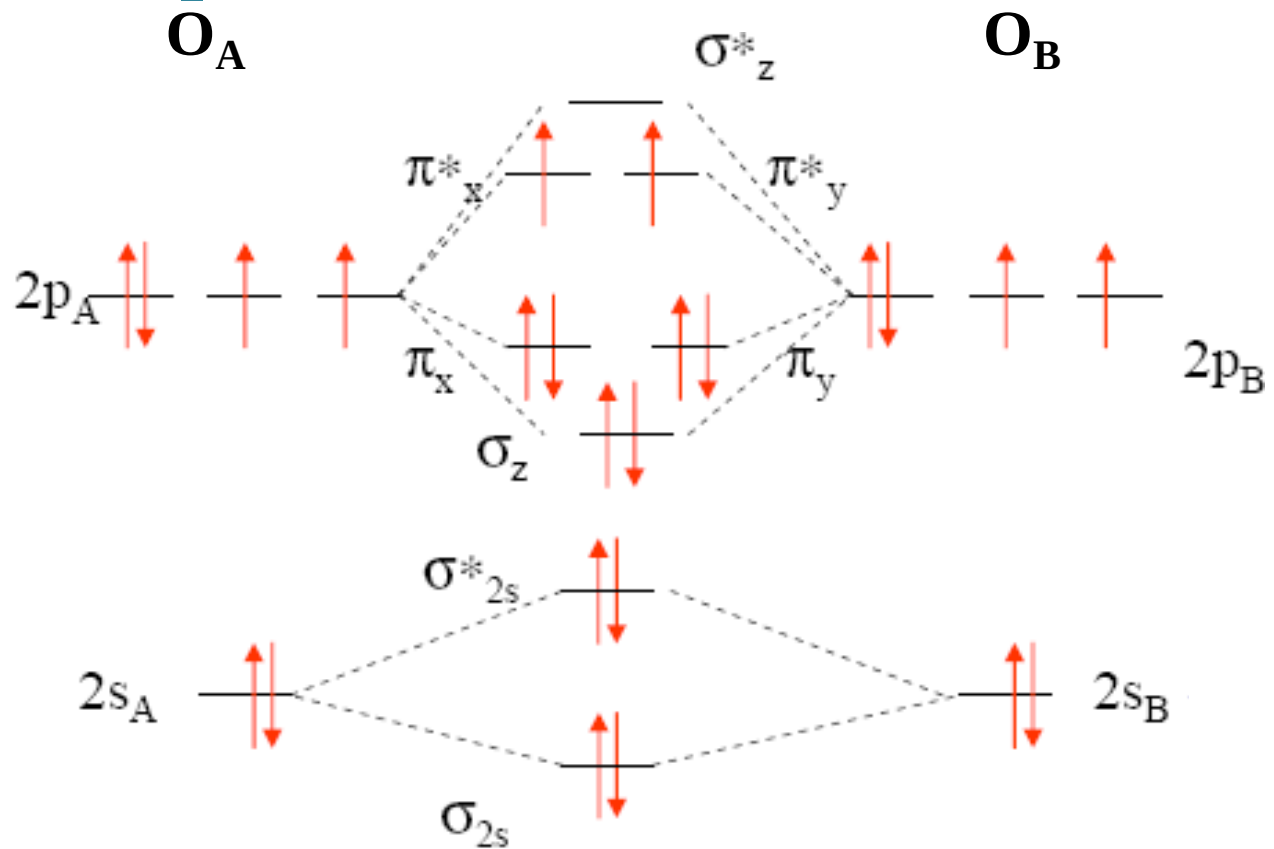


Diagramme énergétique de O_2

La configuration électronique de la molécule O_2 est : $\sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \sigma_{2p}^2 (\pi_x \pi_y)^4 (\pi_x^* \pi_y^*)^2$

L'ordre de liaison : $O.L = \frac{1}{2}(8-4) = 2$.

La molécule possède 2 électrons célibataires, elle est paramagnétique. Cela est confirmé expérimentalement.

e) Diagramme énergétique des orbitale moléculaire (molécule diatomique hétéronucléaires)

La fonction d'onde moléculaire s'écrit:

$$\Psi = a_1 \Phi_A + a_2 \Phi_B \quad \text{avec} \quad a_1^2 \neq a_2^2$$

Si l'atome B est plus électronégatif que A: $\chi_B > \chi_A$; les O.A de B seront plus stable et auront une énergie inférieure à celle de l'atome A.

On considère les O.A de valence des atomes A et B.

- Atome A: $2s_A$ $2p_A$

-Atome B: $2s_B$ $2p_B$

$E(2s_B) < E(2s_A)$ et $E(2p_B) < E(2p_A)$

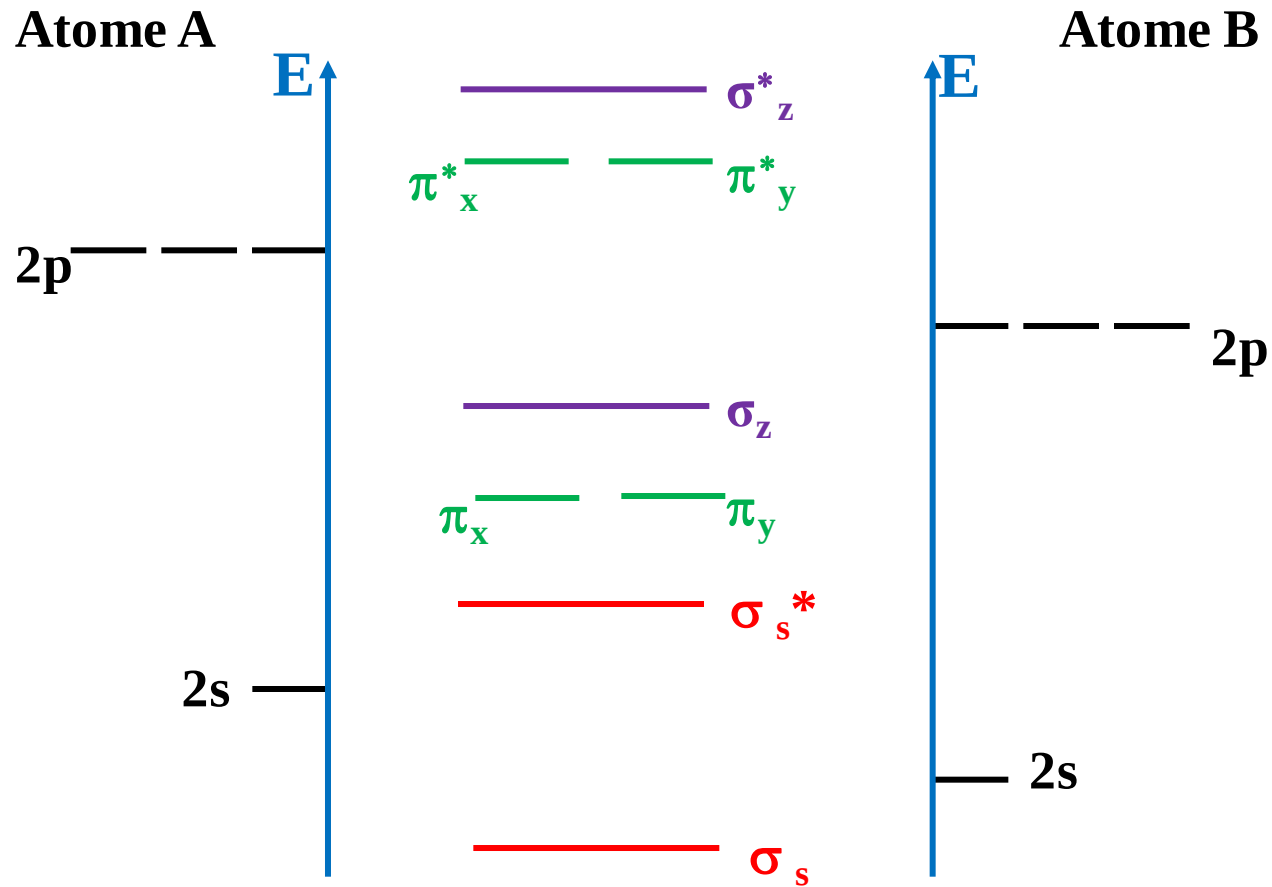


Diagramme énergétique des O.M. de la molécule AB

e₁) Application

- La molécule HF

H ($1s^1$)

et

F ($1s^2 2s^2 2p^5$)

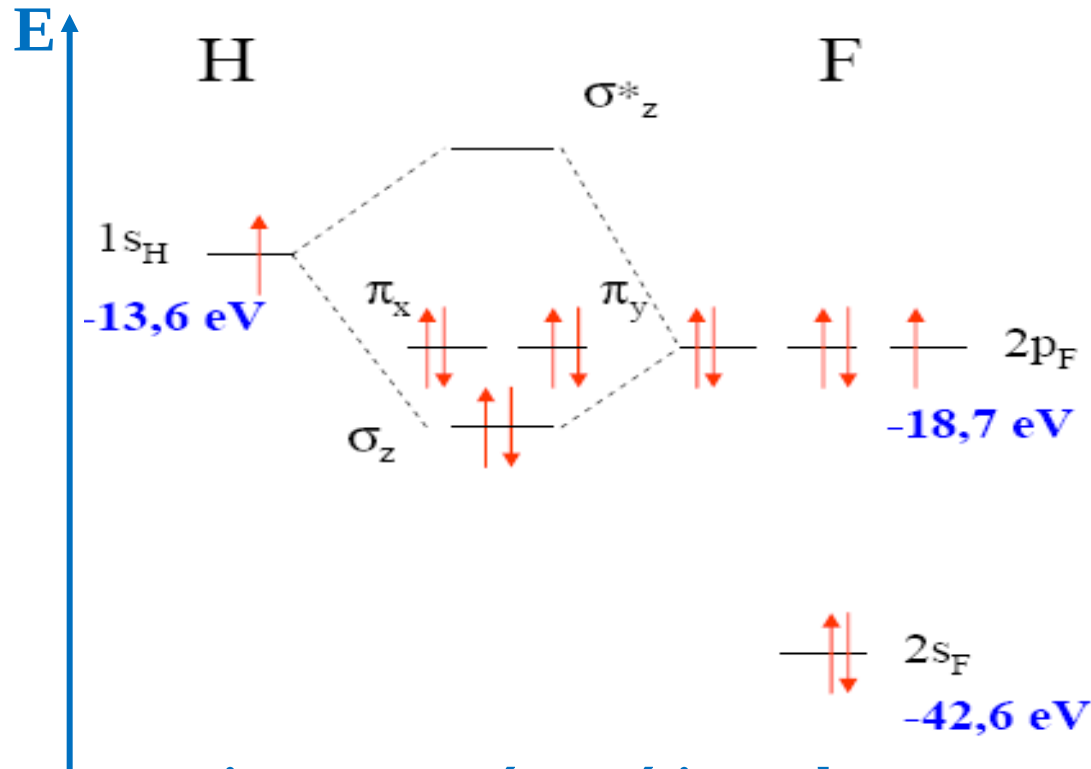


Diagramme énergétique de HF

la $2s$ de F trop éloignée en énergie de la $1s$ de H ne peut interagir avec celle-ci et reste au même niveau pour HF : $l = \frac{1}{2} (2-0) = 1$, on a une liaison covalente simple (liaison σ) et trois doublets non liants autour de F.

VI- Les molécules polyatomique

VI-1. Théorie VSEPR (Répulsion Électronique des Paires de Valence)

a) Principe

- Les paires électroniques (ou doublets) de valence (liantes et non liantes) d'un atome subissent des répulsions électrostatiques.
- Gillespie suppose qu'elles se disposent à la surface d'une sphère.
- Le centre est occupé par l'atome.
- L'énergie de répulsion doit être la plus faible possible.

Ce principe impose la géométrie de la molécule. Quelques règles qui permettent d'estimer qualitativement les angles de liaisons.

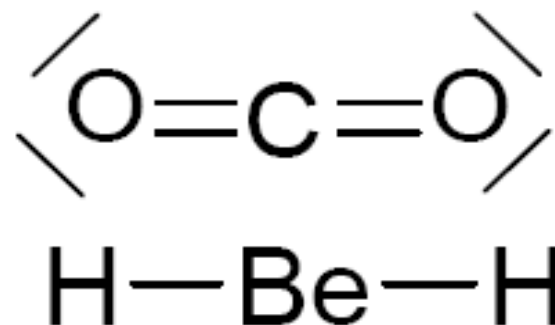
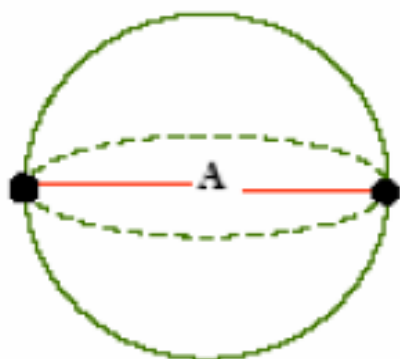
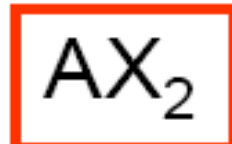
b) Règle de GILLESPIE

Une molécule : AX_mE_n

A : Atome central.

X : Atomes ou molécules liés à l'atome A par liaison de covalence et **m** leur nombre.

E : doublets libres ou les électrons célibataires et **n** leur nombre sur la couche de valence de l'atome A.



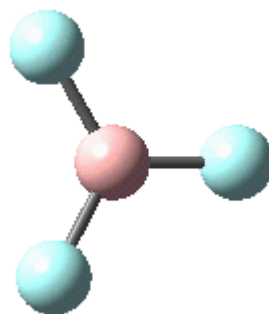
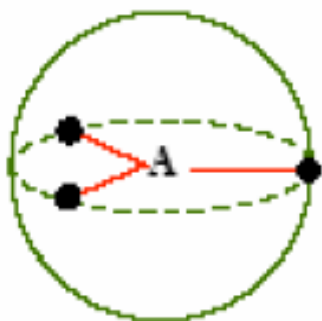
Géométrie adoptée: éloignement max
des dblets liants



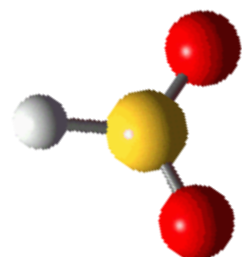
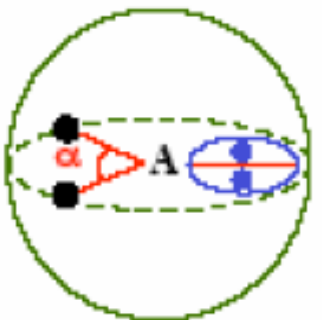
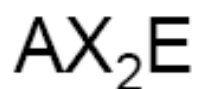
$$\alpha = 180^\circ$$

Molécule linéaire

Géométrie de base triangulaire plane



$\alpha = 120^\circ$
Molécule triangulaire
plane



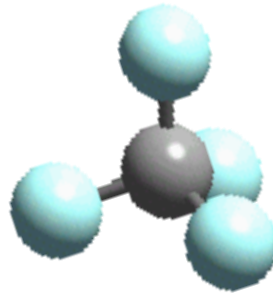
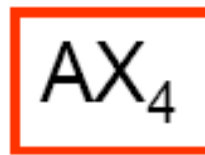
Molécule coudée
ou angulaire

A : Volume (dblet libre) > Volume (dblet liant)

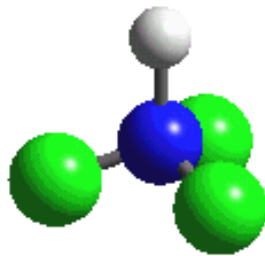
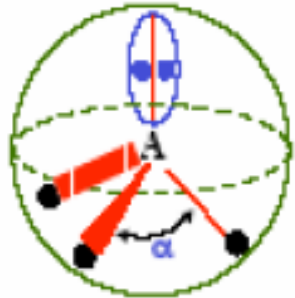
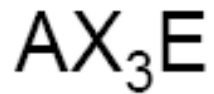


$\alpha < 120^\circ$

Géométrie de base tétraédrique

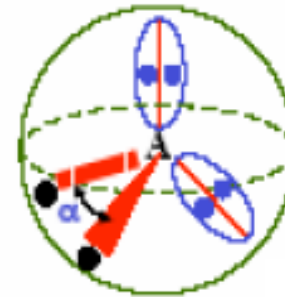
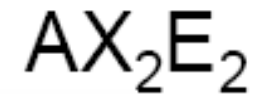


$$\alpha = 109^{\circ}28'$$



→ Pyramide trigonale

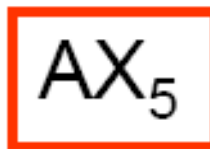
$$\alpha = 107^{\circ}$$



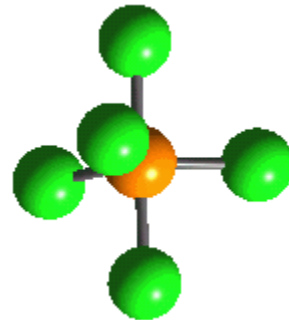
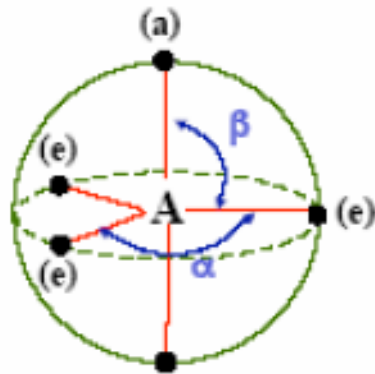
→ Coudée en V

$$\alpha = 105^{\circ}$$

Géométrie de base bipyramide trigonale

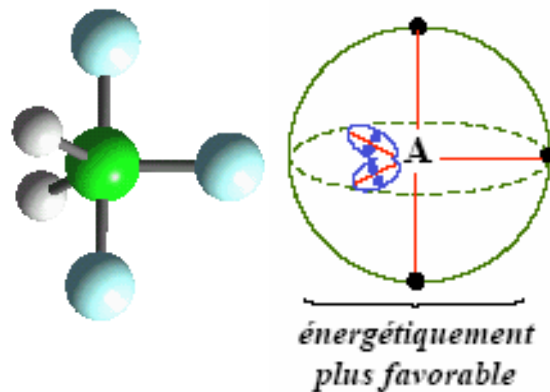
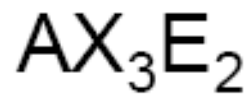
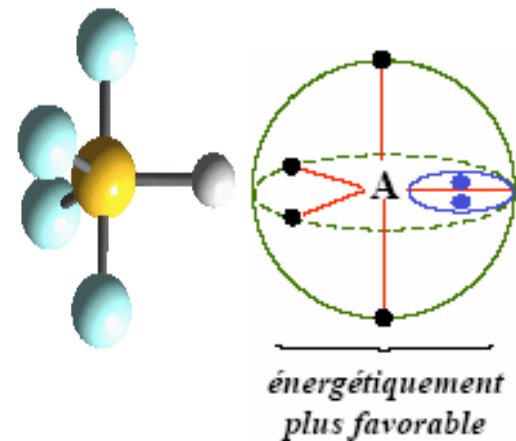


a: axiale
e: équatoriale

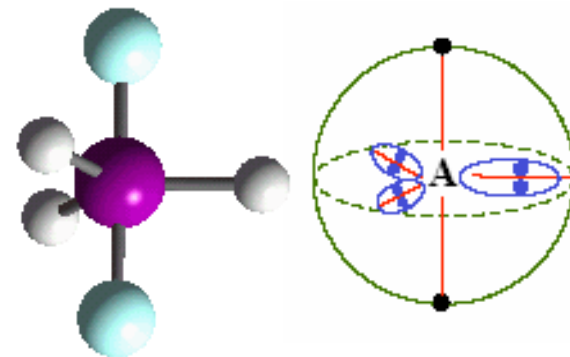
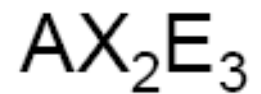


$$\alpha = 120^\circ$$

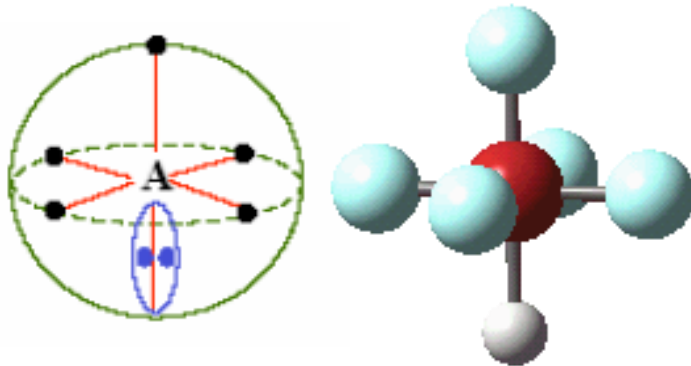
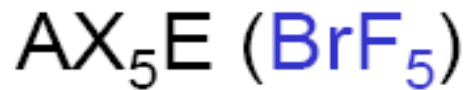
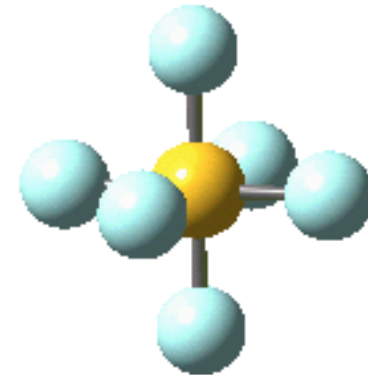
$$\beta = 90^\circ$$



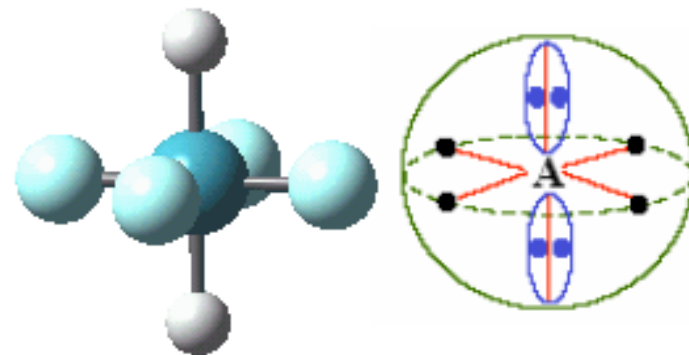
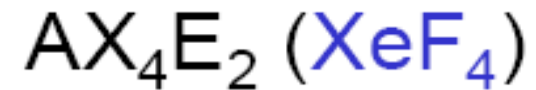
Pr A. EL BOUADILI, Cours d'Atomistique
BCG



Géométrie de base octaédrique



→ pyramide
base carrée



→ plane carrée

Nombre de doublets	Arrangement	Type de molécule	Géométrie	Exemple
2	Linéaire	AX_2	linéaire	BeH_2
3	Triangulaire	AX_3 AX_2E	Triangle équilatéral Forme en V (angle < 120°)	BF_3
4	Tétraèdre	AX_4 AX_3E AX_2E_2	Tétraèdre Pyramide trigonale (angle < $109^\circ 28'$) Forme en V (angle < $109^\circ 28'$)	CH_4 NH_3 H_2O
5	Bipyramide Trigonale	AX_5 AX_4E AX_3E_2 AX_2E_3	Bipyramide trigonale Tétraèdre irrégulier molécule en T linéaire	PCl_5 SF_4 ClF_3 XeF_4
6	Octaèdre	AX_6 AX_5E AX_4E_2	Octaèdre Pyramide à base carrée Plan carré	SF_6 IF_5 XeF_4

VI-2. Hybridation

La théorie d'hybridation permet d'expliquer la géométrie de certaines molécules. Elle donne aussi les valeurs des angles que font entre elles les directions des liaisons dans une molécule polyatomique.

Il existe trois types d'hybridation : sp^3 , sp^2 et sp .

a) Hybridation sp^3

Dans la molécule CH_4 , Les quatre liaisons C-H sont identiques. Elles font un angle de $109^\circ 28'$.

Une structure tétraédrique régulière a été adoptée avec le carbone au centre de polyèdre et les atomes d'hydrogène aux sommets.

Pour expliquer cette forme tétraédrique de CH_4 on procède par étape.

-1^{ère} étape

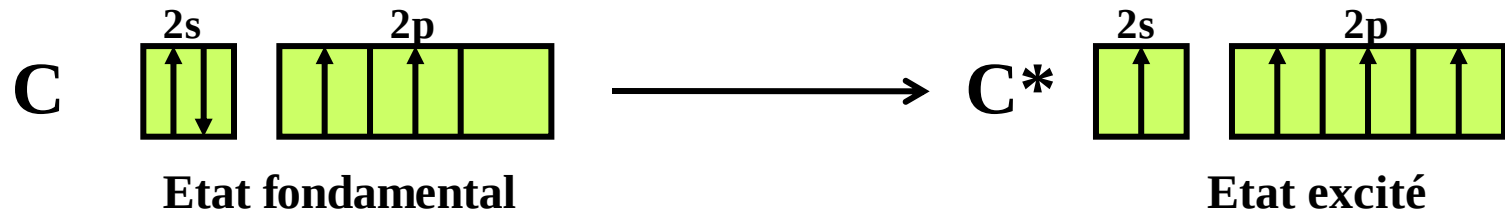
Configuration du carbone à l'*état fondamental* : $1s^2 2s^2 2p^2$

On ne considère que les électrons de valence. Le carbone possède 2 électrons célibataires donc Il ne peut former que deux liaisons.

- 2^{ème} étape

La configuration électronique du carbone à l'*état excité* : $1s^2 2s^1 2p^3$

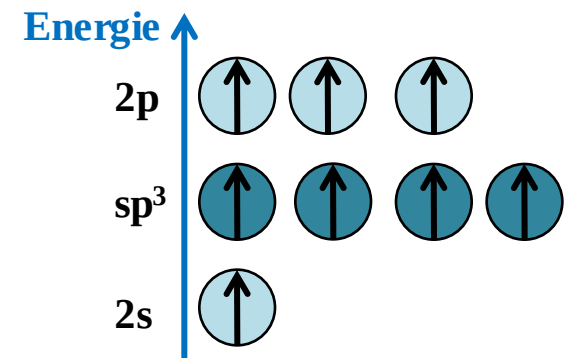
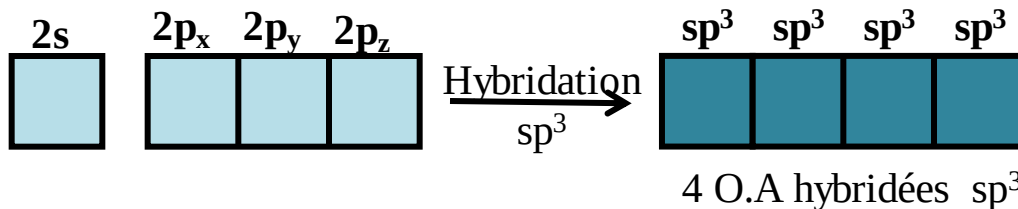
Selon l'état excité : Le carbone présente quatre électrons célibataires. On peut donc expliquer quatre liaisons.



- 3^{ème} étape

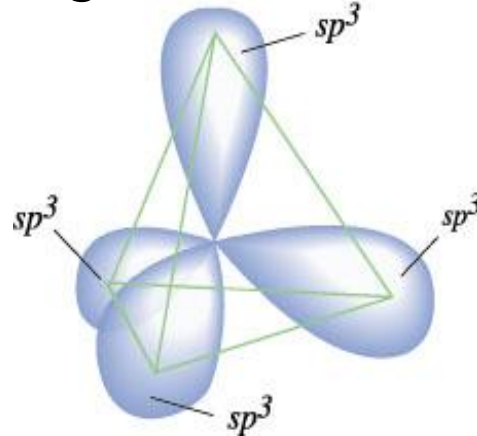
Orbitales hybrides sp^3 .

On considère que le carbone dans son état réactionnel possède quatre orbitales hybrides équivalentes qui sont obtenues en mélangeant les orbitales atomiques de base $2s$, $2p_x$, $2p_y$ et $2p_z$.

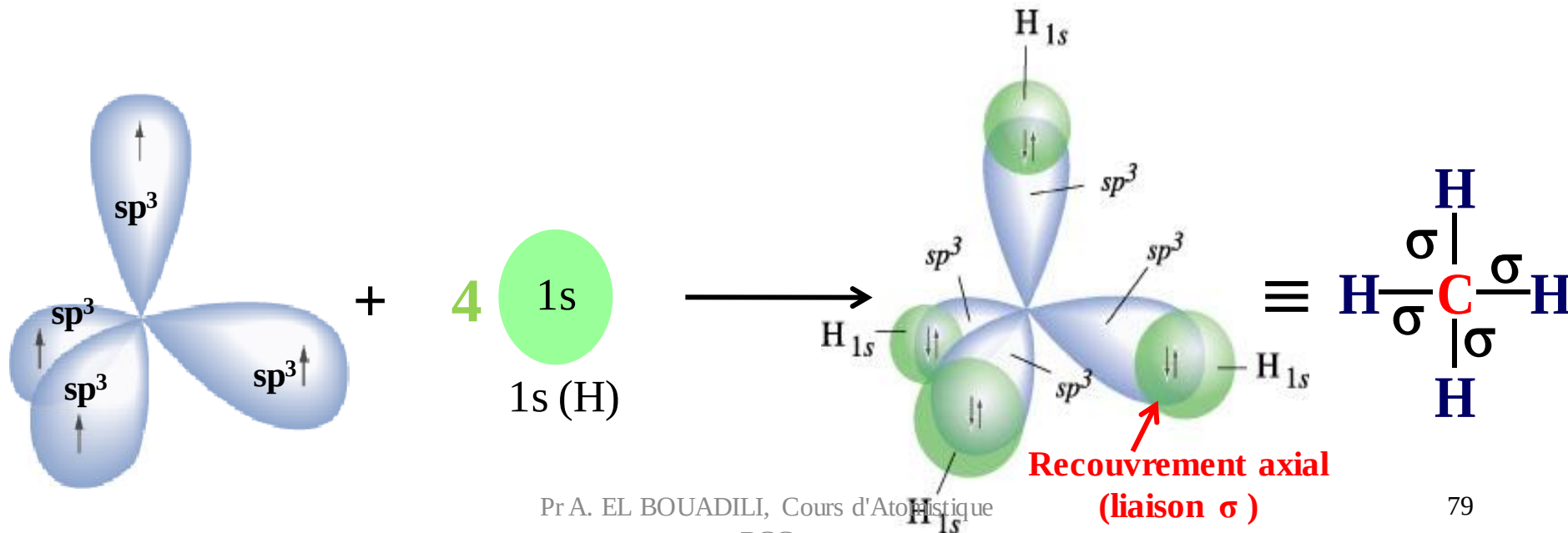


Chaque O.A. hybridée sp^3 présente 25% du caractère s et 75% du caractère p. 78

Les 4 O.A. hybridées sp^3 sont équivalents et sont dirigées du centre au sommet d'un **tétraèdre régulier** et elles sont équivalentes.

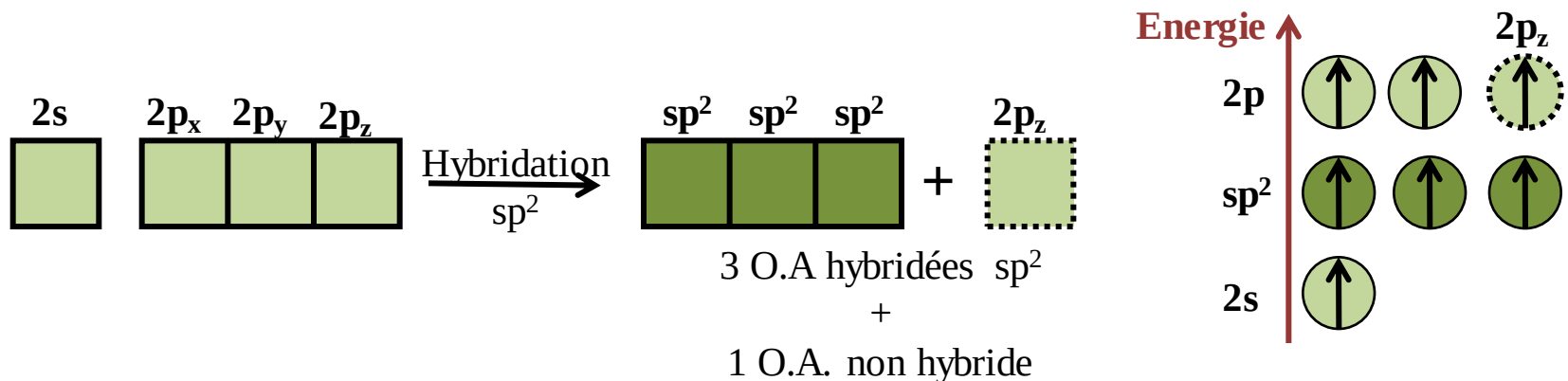


Une orbitale hybridée sp^3 peut se combiner avec une autre orbitale (recouvrement axial) pour donner une **liaison σ** .

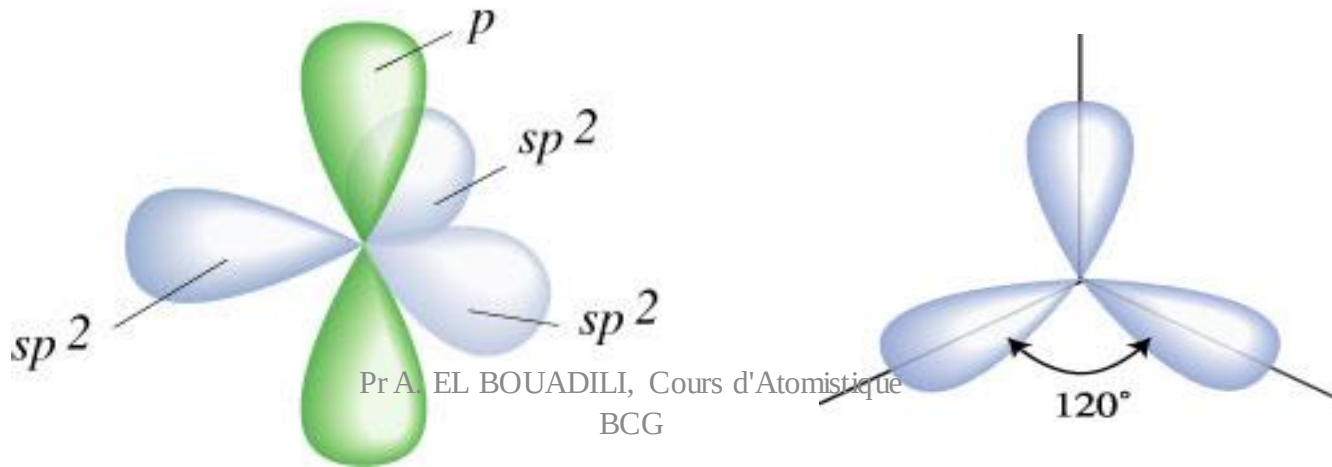


b) Hybridation sp^2

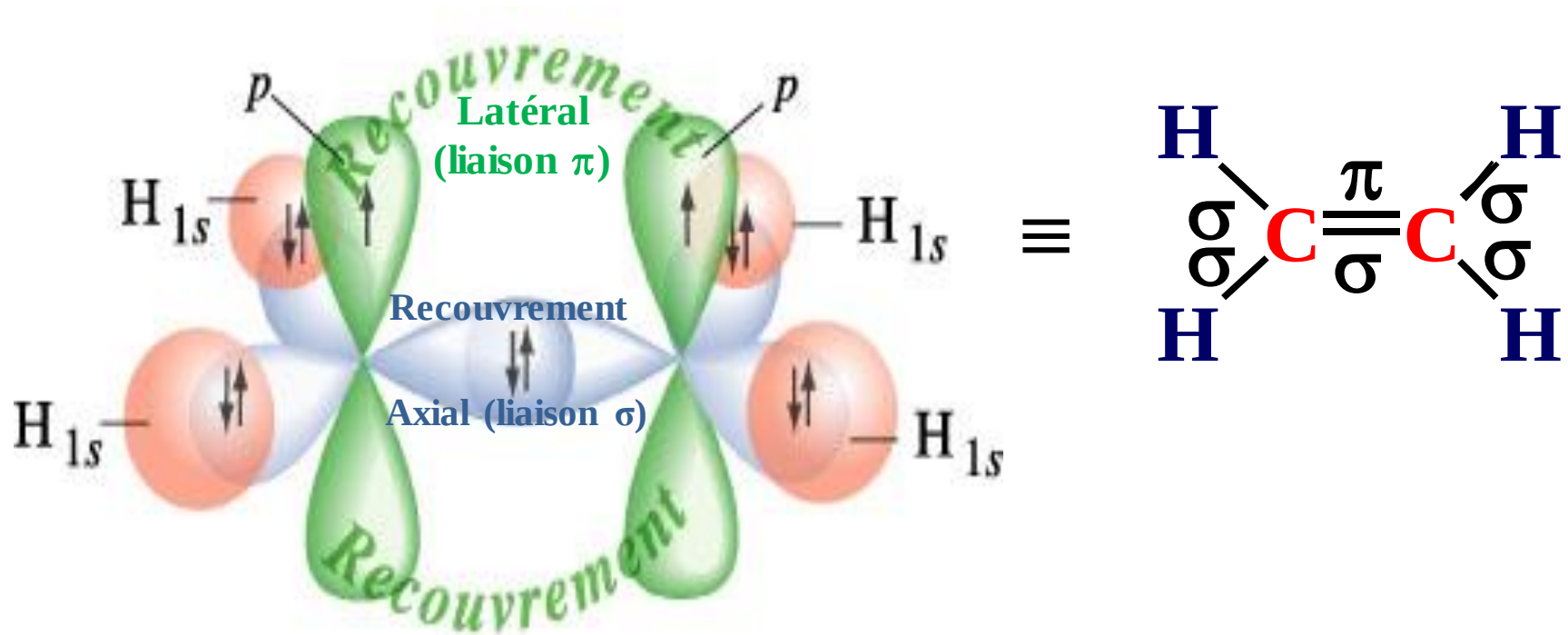
Cette hybridation est un recouvrement entre une **O.A. s** et 2 **O.A. p** donnant lieu à trois orbitales identiques **hybridées sp^2** , la 3^{ème} **O.A.** reste **non hybridé**. Chaque O.A. hybridée sp^2 présente 1/3 du caractère s et 2/3 du caractère p.



Les trois O.A. hybridées sp^2 sont encore appelées O.A. trigonales ont une configuration plane formant un angle de 120° .



Formation de la molécule C_2H_4

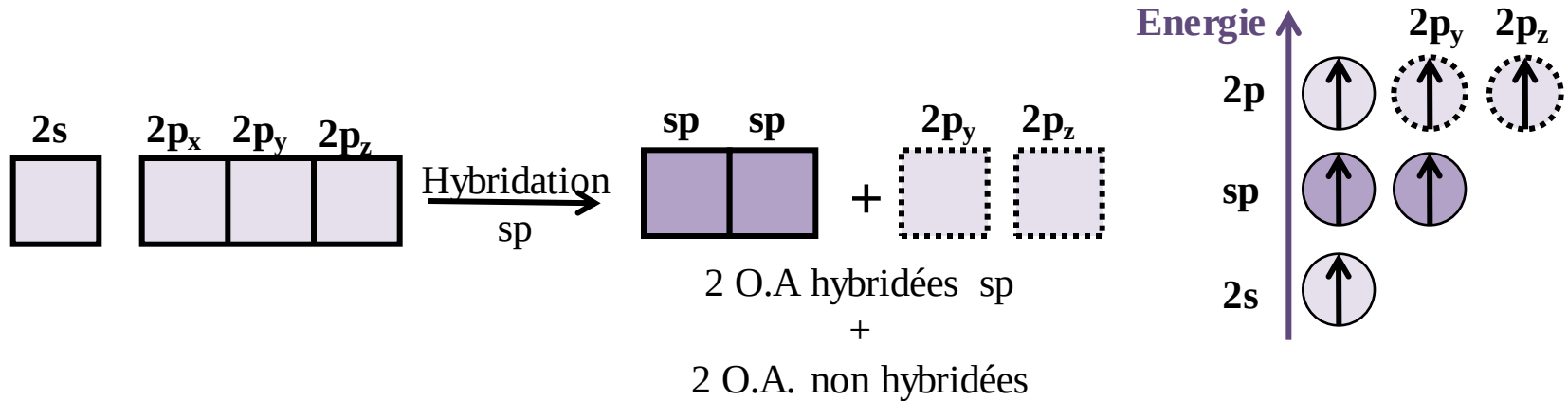


Un carbone dont l'état d'hybridation est sp^2 donne 2 types de liaison:

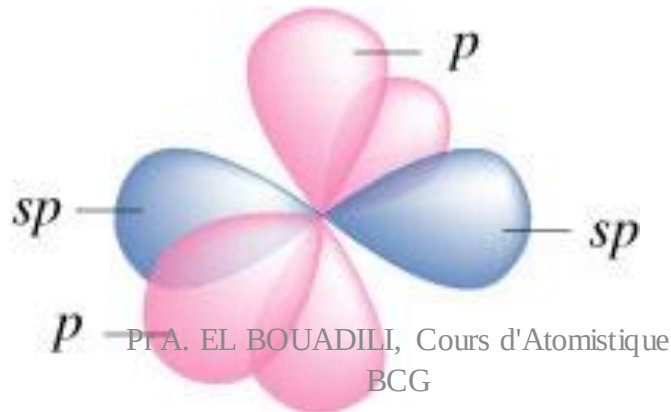
- Recouvrement axial (liaison σ).
- Recouvrement latéral (liaison π).

c) Hybridation sp

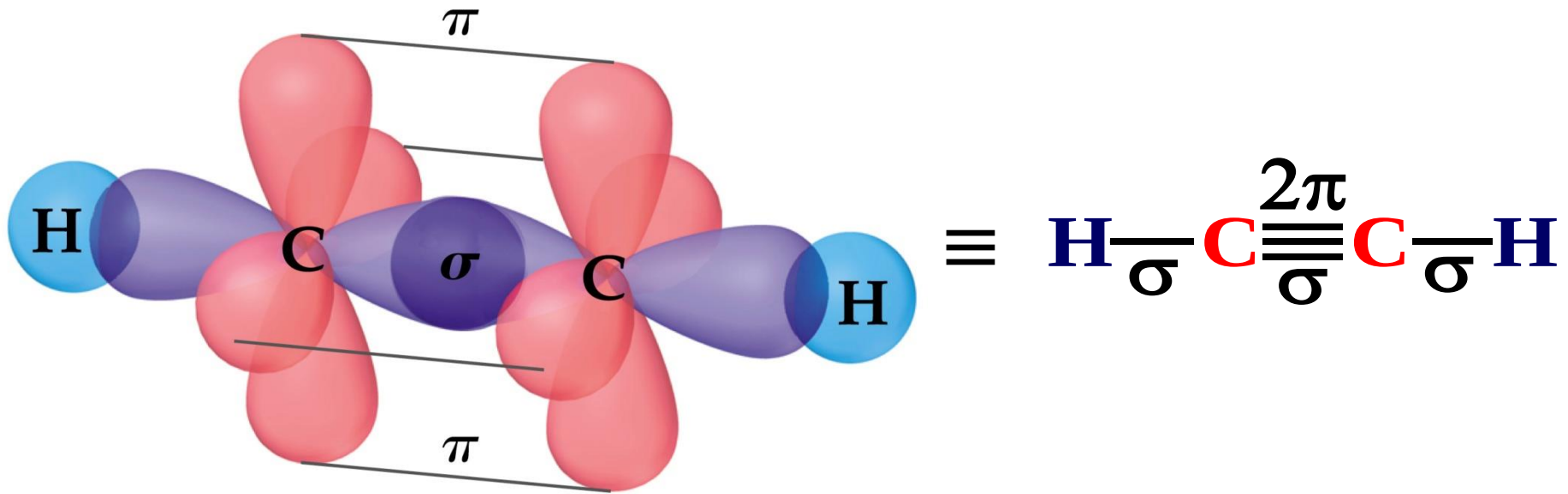
Cette hybridation est un recouvrement entre une **O.A. s** et une **O.A. p** donnant lieu à deux orbitales identiques **hybridées sp** .



Les O.A. hybridées sp sont encore appelées O.A. diagonales. Chaque O.A. hybridée sp présente 50% de caractère **s** et 50% de caractère **p** et l'angle entre les orbitales hybridées est de 180° .



Formation de la molécule C_2H_2



Un carbone dont l'état d'hybridation est sp donne 3 liaisons:

- Le Recouvrement axial donne une liaison σ .
- Les Recouvrements latéraux donnent deux liaisons π .